



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑨⑦ EP 0 850 203 B 1

⑩ DE 696 11 618 T 2

⑤① Int. Cl.⁷:
C 03 C 17/00
C 03 C 8/20
C 03 C 17/34
C 09 D 1/00
C 09 D 17/00
C 04 B 41/50

②① Deutsches Aktenzeichen: 696 11 618.9
⑧⑥ PCT-Aktenzeichen: PCT/FR96/01419
⑨⑥ Europäisches Aktenzeichen: 96 931 129.9
⑧⑦ PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 97/10185
⑧⑥ PCT-Anmeldetag: 13. 9. 1996
⑧⑦ Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 20. 3. 1997
⑨⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 1. 7. 1998
⑨⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 17. 1. 2001
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 23. 8. 2001

DE 696 11 618 T 2

③⑩ Unionspriorität:

9510936 15. 09. 1995 FR
9510838 15. 09. 1995 FR

⑦③ Patentinhaber:

Rhodia Chimie, Courbevoie, FR; Saint-Gobain
Vitrage, Aubervilliers, FR

⑦④ Vertreter:

Gesthuysen von Rohr & Eggert, P., Pat.-Anw., 50935
Köln

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, IE, IT, LI, LU, NL,
PT, SE

⑦② Erfinder:

CHOPIN, Thierry, F-95320 Saint-Leu-la-Forêt, FR;
DUPUIS, Dominique, F-95170 Deuil-la-Barre, FR;
LEHAUT, Corinne, F-75011 Paris, FR; CHARTIER,
Pascal, F-91400 Orsay, FR; TALPAERT, Xavier,
F-75020 Paris, FR

⑤④ SUBSTRAT MIT EINER PHOTOKATALYTISCHEN BESCHICHTUNG VON TITANDIOXYD UND ORGANISCHE
DISPERSIONEN MIT TITANDIOXYD

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 696 11 618 T 2

19.04.01

696 11 618.9-08

B e s c h r e i b u n g

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Substrate, die mit einer Beschichtung (Überzug) mit photokatalytischer Eigenschaft auf Basis von Titandioxid versehen sind, wobei das Titandioxid teilweise in Form von Teilchen beigemischt bzw. enthalten ist. Gleichermaßen betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Substrate und neue, in diesem Verfahren verwendbare, monodisperse organische Dispersionen auf Basis von Titandioxidteilchen.

10

Es ist bekannt, verschiedenen Anwendungsmaterialien zu funktionalisieren, wie z. B. Materialien für Fahrzeuge oder Gebäude (Glas, Metalle, Keramiken, Fassadenmaterialien, Fassadenverkleidungen, Dachbeläge und -konstruktionen wie beispielsweise Ziegel, ...), indem man sie mit bestimmten Eigenschaften ausstattet, wie insbesondere 15 Anti-UV-Eigenschaften, Anti-Verschmutzungseigenschaften, bakterizide Eigenschaften, Antireflexionseigenschaften, antistatischen Eigenschaften, Beständigkeit gegenüber Mikroorganismen, ...

20

Dies trifft insbesondere zu im Fall von Verglasungen (Glasscheiben) bzw. Glasmaterialien, wie z. B. Windschutzscheiben für Transportmittel, die man zu funktionalisieren beabsichtigt, indem man auf ihre Oberfläche dünne Schichten aufbringt, welche dazu bestimmt sind, ihnen eine bestimmte Eigenschaft im Hinblick auf die gewünschte Anwendung zu verleihen.

25

Es existieren bereits Schichten mit optischer Funktion, wie beispielsweise die zuvor genannten Schichten mit Antireflexionseigenschaften, die aus einer Abfolge von Schichten mit abwechselnd hohem und niedrigem Brechungsindex bestehen. Für eine antistatische Funktion oder eine Heizfunktion vom Typ Antieisfunktion (Antibeslagfunktion) kann man somit dünne, elektrisch leitfähige Schichten vorsehen, beispielsweise 30 auf Basis von Metall oder dotiertem Metalloxid. Für eine thermische Funktion, geringe Abstrahlung oder Antisonnenschutz beispielsweise, kann man sich dünnen Schichten aus Metall vom Typ Silber oder auf Basis von Metallnitrid oder -oxid zuwenden. Um einen "Antiregeneffekt" zu erhalten, kann man Schichten mit hydrophobem Charakter vorsehen, beispielsweise auf Basis von fluorierten Organosilanen.

35

19.04.01

- 2 -

Heutzutage ist eine andere gewünschte Eigenschaft die Beständigkeit im Hinblick auf das Aussehen und die Oberflächeneigenschaften im Verlauf der Zeit, was es insbesondere ermöglicht, die Reinigungsabstände zu verlängern und/oder die Sichtbarkeit zu verbessern, indem man je nach Maßgabe die Verschmutzungen entfernt, die sich allmählich auf der Oberfläche des Substrats abscheiden, insbesondere Verschmutzungen organischen Ursprungs, wie beispielsweise Fingerabdrücke oder in der Atmosphäre vorhandene, flüchtige organische Produkte oder aber auch selbst Verschmutzungen vom Typ Wasserdampf ("Beschlagen").

Eine Lösung zur Beseitigung dieser Verschmutzungsprobleme besteht beispielsweise darin, auf den Substraten eine Beschichtung aufzubringen, die ein Abbau dieser Verschmutzungen durch Photokatalyse gewährleistet. Unter dem Einfluß einer Bestrahlung geeigneter Wellenlänge initiieren die Beschichtungsbestandteile radikalische Reaktionen, die eine Oxidation der organischen Produkte bewirken.

Dieser Abbau kann durch jede Verbindung induziert werden, die unter Einwirkung von Licht Radikale generiert (photokatalytischer Effekt). Es kann sich insbesondere um Titandioxid handeln, das bereits zur Behandlung von architektonischen Substraten und vor allem für Substrate aus Glas verwendet worden ist.

Somit ist es bekannt, Lösungen von Titanverbindungen oder kolloidale Dispersionen von Titandioxid zu verwenden, um auf den Substraten photokatalytische Eigenschaften zu erzeugen (siehe beispielsweise EP-A-581 216). Jedoch hat man festgestellt, daß die speziellen Eigenschaften dieser Lösungen von Titanverbindungen oder der kolloidalen Dispersionen von Titandioxid, die zur Behandlung des Substrats verwendet werden, die Qualität der photokatalytischen Beschichtung beeinflussen. Gemäß diesen besonderen Eigenschaften kann die Qualität der Haftung der Beschichtung auf dem Substrat sehr unterschiedlich sein. Schließlich kann es im Fall, daß das Substrat Glas ist, vorkommen, daß die Beschichtung einen Mangel an Transparenz und eine Trübung auf dem Glas erzeugt.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es folglich, neue Substrate bereitzustellen, die eine Beschichtung (Überzug) auf Basis von Titandioxid mit guten photokatalytischen Eigenschaften besitzen, wobei diese Beschichtungen (Überzüge) beständig und transparent sein sollen und industriell hergestellt werden müssen.

19.04.01

- 3 -

Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Substrat, das zumindest auf einem Teil einer seiner Seiten (Flächen) mit einer Beschichtung (Überzug) mit photokatalytischer Eigenschaft auf Basis von Titandioxid versehen ist, wobei das Titandioxid zumindest teilweise kristallisiert ist und der Beschichtung teilweise in Form von größtenteils anatasförmig kristallisierten Teilchen beigemischt ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft gleichermaßen Verfahren zur Herstellung dieses Substrats, die darin bestehen, die Beschichtung durch Pyrolyse in flüssiger Phase oder durch Sol/Gel-Technik ausgehend von einer Dispersion abzuscheiden, die mindestens eine Organometallverbindung und eine Dispersion von Titandioxidteilchen umfaßt, wobei die Teilchen die Eigenschaften der in der endgültigen Beschichtung enthaltenen Teilchen aufweisen.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung eine organische Dispersion, die

- monodisperse und größtenteils anatasförmig kristallisierte Titandioxidteilchen mit Teilchengrößen zwischen 5 und 70 nm und
- mindestens ein organisches Lösungsmittel, vorzugsweise mit einer latenten Verdampfungswärme unterhalb der von Wasser, enthält.

Diese Dispersion wird zur Herstellung des erfindungsgemäßen Substrats verwendet.

Weitere Vorteile der vorliegenden Erfindung werden beim Lesen der Beschreibung, der Beispiele und der folgenden Figuren deutlich:

- Fig. 1: Querschnitt durch ein Substrat mit einer erfindungsgemäßen Beschichtung,
- Fig. 2: Schema eines Sol/Gel-Abscheidungsverfahrens, und zwar durch "Eintauchen" oder "dip-coating" der Beschichtung,
- Fig. 3: Schema einer sogenannten "cell-coating"-Abscheidungstechnik,
- Fig. 4: Schema eines sogenannten "spray-coating"-Abscheidungsverfahrens,
- Fig. 5: Schema eines Abscheidungsverfahrens durch laminare Beschichtung.

Die vorliegende Erfindung betrifft folglich zunächst ein Substrat, das zumindest auf einem Teil einer seiner Seiten (Flächen) mit einem Überzug mit photokatalytischer Eigenschaft auf Basis von Titandioxid versehen ist, wobei das Titandioxid zumindest

19.04.01

- 4 -

teilweise kristallisiert und der Beschichtung zum Teil in Form von größtenteils anatasförmig kristallisierten Teilchen beigemischt ist.

5 Insgesamt ist das Titandioxid der Beschichtung - in Form von Teilchen oder nicht - teilweise kristallisiert in Kristallform von Anatas oder Rutil oder in Form einer Mischung von Anatas und Rutil mit einem Kristallisationsgrad vorzugsweise von mindestens 25 %, insbesondere von etwa 30 bis 80 %. Der Kristallisationsgrad stellt die gewichtsbezogene Menge an kristallisiertem TiO_2 in bezug auf die gewichtsbezogene Gesamtmenge an TiO_2 in der Beschichtung dar.

10

Für die Titandioxidteilchen der Beschichtung ist die Art der kristallinen Phase vorzugsweise hauptsächlich die Anatasform. "Hauptsächlich" bedeutet, daß der Anatasgehalt der Titandioxidteilchen der Beschichtung größer als 50 Masse-% ist. Vorzugsweise besitzen die Teilchen der Beschichtung einen Anatasgehalt von mehr 80 %.

15

Der Kristallisationsgrad und die Art der kristallinen Phase (Kristallphase) werden durch Röntgenbeugung bestimmt.

20

Die in der Beschichtung enthaltenen Teilchen aus kristallisiertem Titandioxid weisen eine mittlere Teilchengröße von 5 bis 80 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm, ganz besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 nm, auf. Die Durchmesser werden durch Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) gemessen.

25

Die Titandioxidteilchen sind der Beschichtung vorzugsweise mit Hilfe eines Bindemittels beigemischt.

30

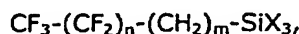
Gemäß einer ersten Ausführungsform kann das Bindemittel, welches die Teilchen für die Beschichtung enthält, mineralischen (anorganischen) Ursprungs sein. Es kann insbesondere in Form eines amorphen oder teilweise kristallisierten Oxids (oder Mischung von Oxiden) vorliegen, beispielsweise in Form von Siliciumoxid, Titanoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid oder Aluminiumoxid. Das Bindemittel kann die Rolle einer Matrix in bezug auf die Titandioxidteilchen spielen, was der Fall ist für Siliciumoxid. Jedoch kann das Bindemittel auch zum photokatalytischen Effekt der Teilchen beitragen, wenn es auch einen gewissen photokatalytischen Effekt besitzt, selbst wenn dieser gering ist im Hinblick auf den photokatalytischen Effekt der Teilchen, was der Fall ist für amorphes oder teilweise kristallisiertes Titandioxid.

35

19-04-01

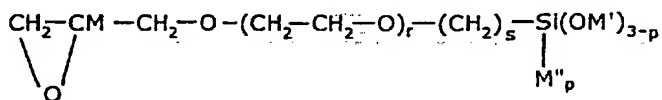
Gemäß einer zweiten Ausführungsform kann das Bindemittel auch zumindest teilweise organisch sein, insbesondere in Form einer polymeren Matrix vorliegen. Es kann sich um ein Polymer handeln, welches Eigenschaften besitzt, die zu den Eigenschaften der Titandioxidteilchen komplementär sind, insbesondere hydrophobe und/oder oleophobe Eigenschaften aufweisen.

Als Beispiel für solche Matrices kann verwiesen werden auf die Patentanmeldung EP-A-675 087, die eine Hybridmatrix beschreibt, die erhalten wird ausgehend von einer Lösung, die ein epoxidiertes Alkoxysilan, ein hydrolisierbares nichtepoxidiertes Silan, kolloidales Siliciumdioxid, einen Katalysator und mindestens ein hydrolisierbares fluoriertes Alkylsilan enthält. Das fluorierte Alkylsilan weist die folgende allgemeine Formel auf



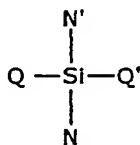
wobei n Werte von 0 bis 12 und m Werte von 2 bis 5 aufweist und X eine hydrolisierbare Funktion ist.

Das epoxidierte Alkylsilan hat die Formel



wobei p 0 oder 1 ist, r 0, 1 oder 2 ist, s eine ganze Zahl zwischen 1 und 6 ist, M ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist und M' und M'' Alkylreste mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen sind.

Das nichtepoxidierte Silan hat die folgende allgemeine Formel



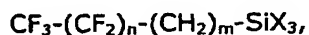
wobei N und N' organische Gruppen sind, die an das Siliciumatom über eine Si-C-Bindung gebunden sind und keine Gruppen enthalten, die mit hydrolisierten Silanen,

19.04.01

- 6 -

die in der Zusammensetzung enthalten sind, reagieren können und Q und Q' hydrolysierbare Funktionen sind.

Auf die erfindungsgemäße Beschichtung kann gegebenenfalls eine weitere, oleophobe und/oder hydrophobe, gepfropfte Schicht aufgebracht werden, beispielsweise auf Basis eines fluorierten Organosilans, wie es in den Patentschriften US-A-5 368 892 und US-A-5 389 427 beschrieben ist, sowie auf Basis eines Perfluoralkylsilans, wie es in der europäischen Patentanmeldung EP-A-692 463 beschrieben ist, insbesondere mit der Formel



wobei n Werte von 0 bis 12 und m Werte von 2 bis 5 annimmt und X eine hydrolysierbare Funktion darstellt.

Was die in der Beschichtung enthaltenen Titandioxidteilchen anbelangt, kann letztere einen Brechungsindex zwischen 1,40 und 2,35 aufweisen, vorzugsweise zwischen 1,6 und 2,3. Dies liegt daran, daß die Titandioxidteilchen porös sind und einen geringeren Brechungsindex als das Titandioxid in Masse aufweisen. Die erhaltene Beschichtung weist folglich einen geringeren Brechungsindex auf im Vergleich zu dem Brechungsindizes von Beschichtungen auf Basis von Titandioxid in Masse.

Der optische Vorteil, der mit der Erreichung geringer Brechungsindizes verbunden ist, ist sehr wichtig im Fall von Substraten auf Basis von Glas: Eine Schicht aus Titandioxid in Masse mit großem Brechungsindex führt zu einer Erhöhung der Lichtreflexion des Trägerglases und folglich zu einer Verminderung der Lichttransmission. Jedoch ist es für bestimmte Anwendungen, insbesondere im Bereich von Verglasungen für Fahrzeuge, unerlässlich, hohe Lichtdurchlässigkeiten zu erreichen (für eine Windschutzscheibe muß die minimale Lichtdurchlässigkeit mindestens 75 % betragen).

Um den photokatalytischen Effekt der Titandioxidteilchen der erfindungsgemäßen Beschichtung zu erweitern bzw. zu erhöhen, können diese Teilchen noch Katalysatoren und Additive enthalten, die eine bessere Filterung der UV-Strahlung ermöglichen oder die Absorptionsbande zum Bereich des sichtbaren Lichts hin verschieben, oder auch Metalle, mit denen das Titandioxid dotiert sein kann, um insbesondere die Zahl der Elektronenträger zu erhöhen. Verschiedene Ausführungsformen ermöglichen eine Ausweitung des photokatalytischen Effekts.

Gemäß einer ersten Ausführungsform kann mindestens ein Teil der Titandioxidteilchen der Beschichtung in dem Kristallgitter Metallionen enthalten, die ausgewählt sind aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Molybdän, Wismuth, Tantal, Niob, Cobalt, Nickel und Vanadium. Das Verhältnis der Masse dieser Ionen in bezug auf die Masse der Titandioxidteilchen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 10 %.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform kann zumindest ein Teil der Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einer Schicht von Metalloxiden oder Metallsalzen bedeckt bzw. beschichtet sein, wobei das Metall der Metalloxide oder Metallsalze ausgewählt ist aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cer, Molybdän, Wismuth, Tantal, Niob, Cobalt, Nickel, Vanadium, Wolfram, Zinn, Zirkonium, Cadmium und Zink. Das Verhältnis der Masse dieser Metalle in bezug auf die Masse der Titandioxidteilchen beträgt im allgemeinen 0,01 bis 20 %.

Gemäß einer dritten Ausführungsform kann zumindest ein Teil der Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einer Metallschicht bedeckt bzw. beschichtet sein, wobei das Metall ausgewählt ist aus Platin, Silber oder Rhodium. Das Verhältnis der Masse dieser Metalle in bezug auf die Masse der Titandioxidteilchen kann zwischen 0,01 und 5 % liegen.

Gemäß einer vierten Ausführungsform umfaßt die erfindungsgemäße Beschichtung außer den Titandioxidteilchen Additivteilchen auf Basis von Metallverbindungen, ausgewählt aus Verbindungen von Cadmium, Zinn, Wolfram, Zink, Cer oder Zirkonium. Diese Teilchen haben eine kolloidale Teilchengröße, im allgemeinen zwischen 5 und 100 nm. Das Verhältnis der Masse dieser Teilchen in bezug auf die Masse der Titandioxidteilchen liegt im allgemeinen zwischen 0,01 und 20 %.

Diese Additivteilchen können aus Metalloxiden oder Metallsulfiden bestehen, so z. B. CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 oder CdSe_xS_y mit x und y zwischen 0 und 1 und $x + y = 1$.

Die Dicke der Beschichtung des Substrats kann erfindungsgemäß variieren. Im allgemeinen liegt sie zwischen 5 nm und 1 Mikron, vorzugsweise zwischen 5 und 100 nm, besonders bevorzugt zwischen 5 und 80 nm, sogar zwischen 10 und 80 nm; die Dicke kann beispielsweise im Bereich zwischen 20 und 50 nm liegen. Die Dicke kann von verschiedenen Parametern abhängen. Sie kann von der gewünschten Anwendung des Substrats abhängen oder auch von der Größe der Titandioxidteilchen in der Beschichtung.

19.04.01

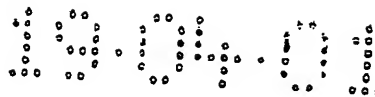
- 8 -

Die Beschichtung kann gleichermaßen im Hinblick auf eine mehr oder minder glatte Oberfläche ausgewählt werden: Eine gewisse Rauheit kann nämlich vorteilhaft sein, wenn sie es ermöglicht, eine größere photokatalytisch aktive Oberfläche zu entwickeln. Jedoch kann eine zu starke Rauheit abträglich sein, weil dies die Verkrustung von Verschmutzungen begünstigt. Für den Fall, daß die Beschichtung auf Basis von Titandioxidteilchen, die in ein Bindemittel eingearbeitet sind, vorliegt, läßt sich die Beschichtungsart und die Dicke der Beschichtung derart auswählen, daß die Teilchen oder die Kristallite, aus denen sie bestehen, aus der Oberfläche dieses Bindemittels "auftauchen" bzw. "hervortreten".

Das erfindungsemäße Substrat kann unterschiedlichster Natur sein: Jede Art von architektonischem Material bzw. Baumaterial kann verwendet werden (Metalle, Betone, ...) sowie Substrate auf Glasbasis, keramischer Basis oder glaskeramischer Basis.

Zwischen dem Substrat und der erfindungsgemäßen Beschichtung kann man eine oder mehrere, weitere dünne Schichten mit unterschiedlichen oder komplementären Funktionen im Verhältnis zur Beschichtung auf Basis von Titandioxid aufbringen. Es kann sich insbesondere um Schichten mit antistatischer Funktion, thermischer Funktion, optischer Funktion oder um Schichten handeln, die eine Barriere im Hinblick zur Migration bestimmter Bestandteile, die aus dem Substrat stammen, aufbauen, beispielsweise eine Barriere gegenüber Alkalien und insbesondere gegenüber Natriumionen, wenn das Substrat aus Glas besteht. Man kann ein Anhäufen bzw. Aufeinanderstapeln von "Antireflexions"-Schichten mit abwechselnd dünnen Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex in Betracht ziehen, wobei die erfindungsgemäße Beschichtung die letzte Schicht der aufeinandergereihten Schichten darstellt. In diesem Fall besitzt die Beschichtung einen relativ geringen Brechungsindex, was der Fall ist, wenn sie aus einer mineralischen bzw. anorganischen Matrix vom Siliciumoxydtyp besteht, in die die Titandioxidteilchen eingelagert bzw. untergetaucht sind, oder aber auch im Fall einer mineralischen bzw. anorganischen Matrix vom Typ eines Titan/Silicium-Mischoxids.

Die Schicht mit antistatischer und/oder thermischer Funktion (Heizfunktion, wenn sie mit elektrischen Stromleitungen ausgestattet ist, geringe Abstrahlung, Antisonneneffekt, ...) kann insbesondere ausgewählt sein auf Basis eines leitfähigen Materials vom Typ Metall, wie beispielsweise Silber, oder vom Typ dotiertes Metalloxid, wie mit



ITO-Zinn dotiertes Indiumoxid, mit Halogen vom Fluortyp dotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2:\text{F}$ oder mit Indium dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{In}$, mit Fluor dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{F}$, mit Aluminium dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{Al}$ oder mit Zinn dotiertes Zinkoxid $\text{ZnO}:\text{Sn}$.

- 5 Eine solche Schicht kann erhalten werden durch Pyrolyse eines Pulvers ausgehend von Dibutylzinndifluorid DBTF oder durch Pyrolyse in flüssiger Phase oder in der Gasphase, wie dies beschrieben ist in der europäischen Patentanmeldung EP-A-648 196. In der Gasphase kann man insbesondere eine Mischung aus Zinnmonobutylchlorid oder eines fluorierten Vorläufers verwenden, der gegebenenfalls an ein "weiches" Oxidations-
- 10 mittel vom Typ H_2O gebunden sein kann.

Die Schicht mit antistatischer Funktion hat vorzugsweise einen Flächenwiderstand von 20 bis 1000 Ohm/Fläche. Man kann Stromleitungen vorsehen, um sie zu polarisieren (Versorgungsspannungen beispielsweise zwischen 5 und 100 Volt). Diese kontrollierte

15 Polarisation ermöglicht es, die Abscheidung von Staub in der Größenordnung von Millimetern, der sich auf der Beschichtung abscheiden kann, zu verhindern, insbesondere trockener Staub, der durch elektrostatischen Effekten haftet: Indem man die Polarisierung der Schicht schlagartig umkehrt, schleudert man diesen Staub fort.

- 20 Die dünne Schicht mit optischer Funktion kann ausgewählt werden, um die Lichtreflexion zu vermindern und/oder die reflektierende Farbe des Substrats neutraler zu machen. In diesem Fall weist sie vorzugsweise einen Brechungsindex zwischen dem der Beschichtung und dem des Substrats auf und besitzt eine geeignete optische Dichte und kann aus einem Oxid oder einer Mischung von Oxiden vom Typ Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 oder Siliciumoxycarbid oder Siliciumoxynitrid bestehen.
- 25

Um eine maximale Abschwächung der Reflexionsfarbe zu erhalten, weist die dünne Schicht vorzugsweise einen Brechungsindex nahe der Quadratwurzel des Produktes der Quadrate der Brechungsindizes der zwei Materialien auf, die sie einrahmen bzw.

30 umgeben, d. h. das Substrat und seine Beschichtung. Parallel ist es vorteilhaft, ihre optische Dicke (d. h. das Produkt ihrer geometrischen Dicke und ihres Brechungsindex) nahe von $\lambda/4$ auszuwählen, wobei λ etwa der mittleren Wellenlänge im sichtbaren Bereich entspricht, insbesondere zwischen 500 und 550 nm.

- 35 Vorzugsweise stellt die Beschichtung auf Basis von Titandioxid die letzte Schicht der Abfolge bzw. Aufeinanderstapelung von Antireflexionsschichten dar.

19.04.01

- 10 -

Die dünne Schicht mit Barriereeigenschaften gegenüber Alkalien kann ausgewählt sein auf Basis von Siliciumoxid, -nitrid, -oxynitrid oder -oxycarbid, fluorhaltigem Aluminiumoxid $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{F}$ oder auch Aluminiumnitrid. Es hat sich als nützlich erwiesen, wenn das Substrat aus Glas besteht, denn die Migration von Natriumionen in der Beschichtung auf Basis von Titaniumdioxid kann unter bestimmten Bedingungen die photokatalytischen Eigenschaften verändern.

Alle diese dünnen, gegebenenfalls vorhandenen Schichten können in bekannter Weise mit Verfahren unter Vakuum vom Typ kathodischer Pulverisation oder anderen Verfahren vom Typ thermische Zersetzung wie Pyrolyse in der festen, flüssigen oder Gasphase aufgebracht werden. Jede der zuvor genannten Schichten kann mehrere Funktionen kumulieren, jedoch kann man die Schichten auch übereinander schichten. Eine solche Schicht kann erhalten werden durch CVD ("Chemical Vapor Deposition") ausgehend von einem Gemisch aus SiH_4 und Ethylen in Verdünnung mit Stickstoff, wie dies beschrieben ist in der europäischen Patentanmeldung EP-A-518 755.

Überraschenderweise zeigt das erfindungsgemäße Substrat nämlich nicht nur eine Eigenschaft, sondern zwei, wenn es einer geeigneten Bestrahlung wie sichtbarem Licht und/oder ultravioletter Bestrahlung ausgesetzt wird: Durch die Anwesenheit des photokatalytischen Titandioxids begünstigt die Beschichtung das allmähliche Verschwinden von Verschmutzungen organischen Ursprungs, indem ein Abbau des Schmutzes durch einen radikalischen Oxidationsprozeß in Gang gesetzt wird.

Das erfindungsgemäße Substrat kann gleichermaßen eine äußere Oberfläche mit ausgeprägtem oleophilem und/oder hydrophilem Charakter aufweisen, insbesondere im Fall, wo das Bindemittel anorganisch bzw. mineralisch ist, was zu zwei nicht unbeachtlichen Vorteilen führt. Zum einen ermöglicht der hydrophile Charakter eine vollständige Benetzung der Beschichtung mit Wasser anstelle eines Absetzens von Tröpfchen in Form von Wasserdampf, der die Durchsichtigkeit beeinträchtigt, beobachtet man nämlich einen ganz und gar transparenten, kontinuierlichen dünnen Wasserfilm, der sich auf der Oberfläche des Substrats bildet. Dieser Antibeschlageffekt kann kontrolliert bzw. gesteuert werden durch einen Kontaktwinkel mit Wasser von weniger als 5° , nachdem das Substrat dem Licht ausgesetzt worden ist.

Zusammen mit dem hydrophilen Charakter kann das erfindungsgemäße Substrat gleichermaßen einen oleophilen Charakter besitzen, was die Benetzung mit

19.04.01

- 11 -

organischen Verschmutzungen ermöglicht, die - wie Wasser - dann die Tendenz haben, sich auf dem Substrat in Form eines wenig sichtbaren kontinuierlichen Films abzuscheiden wie gut lokalisierte "Flecken". Man erhält auf diese Weise einen "schmutz-verhindernden" Effekt gegenüber organischen Verunreinigungen, der auf zwei Weisen erfolgt: Sobald sich die organische Verschmutzung auf dem Substrat abscheidet, ist sie kaum sichtbar, weil sie sich verteilt; und zum anderen verschwindet sie allmählich durch photokatalytisch initiierten radikalischen Abbau.

Die vorliegende Erfindung sieht insbesondere Glasscheiben mit "Antiverschmutzungseigenschaften" und/oder "Antibeschlageigenschaften" vor, die einteilig (monolithisch), mehrteilig in Form einer Doppel- oder Verbundverglasung, flach oder gewölbt sind und die zuvor beschriebenen Substrate beinhalten.

Diese Glasscheiben finden Anwendung in Gebäuden, beispielsweise bei der Herstellung von Doppelverglasungen (man kann die Beschichtung an der Außenseite und/oder an der Innenseite anbringen, d. h. gegenüber von 1 und/oder gegenüber von 4). Dies hat sich insbesondere interessant erwiesen für Glasscheiben, die nur schlecht gereinigt werden können und/oder die besonders häufig gereinigt werden müssen, wie beispielsweise Glasscheiben von Dächern, Glasscheiben von Flughäfen, ... Es kann sich auch um Glasscheiben für Autos handeln, wobei der Erhalt der Sichtbarkeit ein wesentliches Sicherheitskriterium ist. Die Beschichtung kann auch aufgebracht werden auf Windschutzscheiben, Seitenscheiben oder Rückscheiben von Autos, insbesondere auf die Fläche der Glasscheiben, die von der Innenseite des Fahrgastraumes zugewandt ist. Die Beschichtung kann dann die Bildung von beschlagenen Scheiben verhindern und/oder Schmutzspuren wie Fingerabdrücke, Nikotin oder organische Materialien wie flüchtige Weichmacher verhindern, die aus dem Kunststoff freigesetzt werden, der den Innenraum der Fahrgastzelle auskleidet, insbesondere Kunststoff aus dem Armaturenbrett (diese Abscheidung bzw. dieser Austritt ist bekannt und wird bisweilen mit dem englischen Begriff "fogging" bezeichnet).

Zahlreiche weitere Anwendungen sind möglich, insbesondere für Gläser von Aquarien, Schaufenstern, Gewächshäusern, Innenmobiliar, städtischem Mobiliar; Spiegeln, Bildschirmen von Fernsehern, elektrisch geregelten Glasscheiben mit unterschiedlicher Absorption.

Eine weitere interessante Anwendung der erfindungsgemäßen Beschichtung besteht in der gemeinsamen Verwendung mit einer elektrisch geregelten Glasscheibe mit variabler Absorption vom Typ elektrochromer Glasscheibe, Glasscheiben mit Flüssigkristallen, gegebenenfalls mit zweifarbigem Farbstoff, Glasscheiben mit einem System suspendierter Teilchen, viologen Glasscheiben, ... Alle diese Glasscheiben bestehen im allgemeinen aus einer Vielzahl transparenter Substrate, zwischen denen "aktive" Elemente angeordnet sind, und vorteilhafterweise kann man dann die erfindungsgemäße Beschichtung auf der äußeren Fläche mindestens einer dieser Substrate anbringen.

Insbesondere im Fall elektrochromer Glasscheiben, wenn diese sich im gefärbten Zustand befinden, führt ihre Absorption zu einem gewissen Aufheizen an der Oberfläche, was die photokatalytische Zersetzung kohlenstoffhaltiger Substanzen, die sich auf der Beschichtung auf Basis von Titandioxid abscheiden, beschleunigen kann. Für weitere Details im Hinblick auf die Struktur einer elektrochromen Glasscheibe kann vorteilhafterweise Bezug genommen werden auf die europäische Patentanmeldung EP-A-575 207, die eine elektrochrome Doppelverbundverglasung beschreibt, wobei die Beschichtung auf Basis von Titandioxid vorzugsweise auf die Fläche 1 aufgebracht werden kann.

Die vorliegende Erfindung betrifft gleichermaßen verschiedene Verfahren zur Herstellung der zuvor beschriebenen Substrate.

Gemäß einer ersten Ausführungsform besteht das Verfahren zur Herstellung des Substrats darin, die Beschichtung durch Pyrolyse in flüssiger Phase ausgehend von einer Dispersion aufzubringen, die mindestens eine Organometallverbindung und Titandioxidteilchen enthält, wobei die Teilchen die Eigenschaften der in der zuvor beschriebenen endgültigen Beschichtung enthaltenen Teilchen aufweisen.

Die Abscheidetechnik durch Pyrolyse ist interessant, denn sie ermöglicht die kontinuierliche Abscheidung bzw. Aufbringung der Beschichtung direkt auf den Streifen oder das Band von Floatglas, wenn man ein Glassubstrat verwendet.

Gemäß einer zweiten Ausführungsform wird bei dem Verfahren zur Herstellung des Substrats die Beschichtung durch einen Sol/Gel-Prozeß aufgebracht von der Art Tauchverfahren (oder "dip-coating"), "cell-coating", laminare Beschichtung oder

"spray-coating" ausgehend von einer Dispersion, die mindestens eine Organometall-
verbindung und Titandioxidteilchen enthält, wobei die Teilchen die Eigenschaften der
in der zuvor beschriebenen endgültigen Beschichtung enthaltenen Teilchen aufweisen.

5 Das Prinzip der sogenannten Sol/Gel-Technik, bei dem man eine Abscheide- bzw.
Aufbringtechnik durch Eintauchen verwendet, geht aus Figur 2 hervor: Dabei wird das
Substrat (1) in die flüssige Dispersion (4) eingetaucht, die eine oder mehrere
geeignete Bestandteile für die Beschichtung (3) enthält, dann wird das Substrat (1)
mit kontrollierter Geschwindigkeit mit Hilfe eines Motorantriebs (5) herausgezogen.
10 Die Wahl der Rausziehgeschwindigkeit ermöglicht ein Anpassen der Dicke der Lösung,
die auf der Oberfläche der zwei Seiten des Substrats verbleibt, und auch der Dicke der
Beschichtung, die nach thermischer Behandlung des Substrats aufgebracht wird. Diese
Behandlung umfaßt gleichzeitig ein Verdampfen des Lösungsmittels, eine Zersetzung
des oder der organometallischen Bestandteile zu Oxiden und das Erreichen der
15 mechanischen Beständigkeit der Beschichtung.

Die "cell-coating"-Methode geht aus der Figur 3 hervor. Es handelt sich dabei um die
Bildung eines engen Hohlraums, der durch zwei nahezu parallele Flächen (6) und (7)
und zwei Dichtungen (8) und (9) begrenzt wird, wobei mindestens eine der Flächen
20 (6), (7) aus der Fläche des zu behandelnden Substrats (1) besteht. Man füllt den
Hohlraum mit der Dispersion, die die organometallische(n) Verbindung(en) und die
Teilchen enthält, und beispielsweise mit Hilfe einer peristaltischen Pumpe (10) zieht
man in kontrollierter Weise die Lösung ab, so daß sich ein Benetzungsmeniskus
ausbildet, wobei je nach Maßgabe des Abzugs der Lösung ein Film der Lösung auf der
25 Fläche des Substrats (1) verbleibt. Der Hohlraum (5) wird dann mindestens so lange
beibehalten, wie erforderlich ist für die Trocknung und die Aushärtung durch
thermische Behandlung des Films auf dem Substrat. Der Vorteil dieses Verfahrens im
Vergleich zum "dip-coating" liegt insbesondere darin, daß man nur eine der zwei
Flächen des Substrats (1) behandeln kann und nicht systematisch beide Flächen, es
30 sei denn, man greift auf ein Überdeckungssystem zurück.

Das "spray-coating"-Verfahren ist in der Figur 4 dargestellt. Es besteht darin, die
Dispersion (4), die die organometallische(n) Verbindung(en) und wolkenförmige
Teilchen enthält, statisch gegen das Substrat (1) zu zerstäuben bzw. zu pulverisieren.
35

Das Verfahren der laminaren Beschichtung ist in Figur 5 veranschaulicht. Es besteht darin, daß man das Substrat (1), welches durch Ansaugen unter Vakuum gehalten wird, gegen einen Träger (11) aus Inox (Edelstahl) oder Teflon oberhalb eines Reservoirs (12) passieren oder entlang gleiten läßt, wobei das Reservoir (12) die Dispersion, die die organometallische(n) Verbindung(en) und die Teilchen enthält, umfaßt und in die Lösung ein geschlitzter Zylinder (14) teilweise eingetaucht ist. Dann verschiebt man das Reservoir (12) und den Zylinder (14) über die gesamte Länge des Substrats (1), wobei die Blende (13) ein zu schnelles Verdampfen des Lösungsmittels der Lösung (4) verhindert. Für weitere Details zu diesem Verfahren kann auf die Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 94/01598 Bezug genommen werden.

Gemäß dieser zweiten Ausführungsform wird bzw. werden die organometallische(n) Verbindung(en) nach Beschichtung des Substrats mit der Lösung auf einer oder beiden seiner Fläche thermisch zersetzt.

Die beiden zuvor beschriebenen Verfahren verwenden eine Dispersion auf Basis einer oder mehrerer organometallischer Verbindungen und von bereits gebildeten und kristallisierten Titandioxidteilchen.

Die Organometallverbindungen bestehen aus einem Metallatom M, das ausgewählt werden kann aus Titan, Silicium, Zinn, Zirkonium, Aluminium, ...

Es kann sich um Organometallverbindungen der allgemeinen Formeln $M(OR)_4$ handeln, wobei M das Metall darstellt, ausgewählt beispielsweise aus Titan, Silicium, Zinn, Zirkonium oder Aluminium, und R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl, Alkenyl- oder Alkynylrest, einen Acetylacetonatrest oder einen seiner Derivate (Titanmethy lacetoacetat, Titanethylacetoacetat, Titanacetylacetonat, ...), einen animierten Rest oder einen seiner Derivate (Titantriethanolamin, Titandiethanolamin, ...), ein Glykolat (Titantetraoktylenglycolat), ... darstellt.

Man bevorzugt Verbindung vom Typ der Titanate oder Silikate.

Die Organometallverbindung Tetraisopropoxytitan ist insbesondere als Organometallverbindung geeignet. Die bevorzugten Organometallverbindungen des Titans sind vom Typ Titanchelate und/oder Titanalkoholate; es kann sich hierbei um die in den Patentanmeldungen FR-A-2 310 977 und EP-A-465 309 beschriebenen Verbindungen

19.04.01

- 15 -

handeln. Somit können die Organometallverbindungen des Titans ausgewählt werden aus Verbindungen der Formel $R_nTi(OR')_p$ mit:

- p zwischen 1 und 4,
- $n = 4 - p$,
- 5 - $R = C_1-C_{18}$ -Alkylrest,
- $R' = C_1-C_4$ -Alkylrest vom Typ Methyl, Ethyl oder Isobutyl.

Die bevorzugten Organometallverbindungen des Siliziums können ausgewählt werden aus Verbindungen der Formeln $R_nSi(OR')_p$ mit:

- 10 - p zwischen 1 und 4,
- $n = 4 - p$,
- $R = C_1-C_{18}$ -Alkylrest,
- $R' = C_1-C_4$ -Alkylrest vom Typ Methyl, Ethyl oder Isobutyl.

15 Die bevorzugten Verbindungen sind Tetramethylorthosilikat (TMOS), Tetraethylorthosilikat (TEOS) und $(CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2$.

Es ist gleichermaßen möglich, Mischungen dieser Verbindungen einzusetzen.

20 Die Teilchen selbst besitzen die zuvor beschriebenen Eigenschaften in bezug auf Teilchengröße, Kristallinitätsgrad und gegebenenfalls Dotierungen mit Metallverbindungen.

25 Die Dispersion enthält im allgemeinen 5 bis 90 Gew.-% an Organometallverbindungen, berechnet als Metalloxide (MO_x) in bezug auf das Gewicht von TiO_2 , welches durch die Teilchen und die Organometallverbindungen in Form von Metalloxiden (MO_x) bereitgestellt werden, vorzugsweise 15 bis 80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 20 bis 75 Gew.-%.

30 Nach Abscheiden und thermischer Behandlung kann die Beschichtung gleichzeitig Titandioxid, das aus der Zersetzung der Organometallverbindungen stammt, wenn sie auf Basis von Titan sind, und Titandioxidteilchen der Dispersion enthalten, wobei ersteres - in welcher Form auch immer - die Rolle des mineralischen bzw. anorganischen Bindemittels für das zweite spielt.

35

Die Teilchen sind hochreaktiv in bezug auf die photokatalytische Aktivität und können außerdem die Kristallisation des Titandioxids begünstigen, das durch thermische Zersetzung ausgehend von Organometallverbindungen auf Basis von Titan gebildet wird, wobei sie wahrscheinlich die Rolle von Kristallisationskeimen spielen. In der endgültigen Beschichtung hat man somit Titandioxid aus zwei unterschiedlichen Ursprüngen vorliegen.

Vorzugsweise verwendet man monodisperse Titandioxidteilchen, damit man transparente Beschichtungen bzw. Überzüge erhält. Unter monodispersen Teilchen versteht man Teilchen, die einen Dispersionsindex von höchstens 0,5, vorzugsweise von höchstens 0,3, aufweisen, wobei der Dispersionsindex durch die folgende Formel wiedergegeben wird

$$I = \frac{\varnothing_{84} - \varnothing_{16}}{2\varnothing_{50}}$$

wobei:

- \varnothing_{84} den Durchmesser der Teilchen darstellt, in bezug auf den 84 % der Teilchen einen geringeren Durchmesser als \varnothing_{84} besitzen,
- \varnothing_{16} der Durchmesser der Teilchen ist, in bezug auf den 16 % der Teilchen einen geringeren Durchmesser als \varnothing_{16} besitzen,
- \varnothing_{50} der mittlere Durchmesser der Teilchen ist.

Außerdem kann es interessant sein, die Beschichtung - unabhängig von der angewandten Beschichtungstechnik - nicht in einem Mal, sondern in mindesten zwei aufeinanderfolgenden Schritten aufzubringen, was die Kristallisation des Titandioxids über die gesamte Dicke der Beschichtung zu begünstigen scheint, wenn man eine relativ dicke Beschichtung wählt.

Gleichermaßen kann es vorteilhaft sein, wenn man die Beschichtung nach ihrer Aufbringung mindestens einer thermischen Behandlung durch Tempern bzw. Nachhärten unterzieht.

Diese thermische Behandlung vom Typ Nachhärten bzw. Tempern ist insbesondere unerlässlich, wenn die Beschichtung durch ein Sol/Gel-Verfahren oder durch laminare Beschichtung entsprechend der zuvor beschriebenen zweiten Ausführungsform

19.04.01

- 17 -

aufgebracht wird, um die dioxidische(n) Organometallverbindung(en) zu zersetzen, nachdem das Substrat beschichtet worden ist.

5 Im Gegensatz dazu ist diese thermische Behandlung vom Typ Nacherhitzung nicht unerlässlich in dem Fall, wo man den Überzug mittels einer Pyrolysetechnik aufbringt, nach der ersten Ausführungsform, die vorstehend beschrieben ist, wo die organometallische Verbindung sich zersetzt, die sich im Kontakt zum Substrat befindet. Allerdings verbessert bei der ersten wie der zweiten Ausführungsform eine thermische Behandlung nach dem Aufbringen, sobald das Titandioxid gebildet ist, den Anteil der
10 Kristallisation und die Haftung. Die gewählte Behandlungstemperatur kann es im übrigen ermöglichen, den Kristallisationsgrad und die kristalline Natur besser einzustellen.

15 Dieses Nacherhitzen besteht im allgemeinen darin, das Substrat in einen Ofen zu bringen, bei einer Temperatur von etwa 500 bis 550 °C für eine Zeitdauer, die von 1 Minute bis zu 3 Stunden reichen kann.

20 Für die beiden Ausführungsformen kann eine Barrierschicht gegen Alkalien zwischen dem Substrat und dem Überzug nützlich sein, ganz besonders, wenn der Überzug eine thermische Behandlung relativ lange und/oder bei hoher Temperatur durchlaufen muß, denn die Wanderung der Alkalien, die unter Wärmeeinfluss aus dem Glas kommen, kann der photokatalytischen Aktivität abträglich sein. Dies ist auch der Fall, wenn der Überzug relativ dünn gewählt wird, insbesondere wenn er eine Dicke von weniger als 20 nm aufweist.

25 Jede Art Dispersion von Titandioxid, deren Teilchen die gewünschten Eigenschaften für das Substrat aufweisen, speziell hinsichtlich der Größe und Kristallinität, ist verwendbar, sei es dass die Flüssigphase wässrig oder organisch ist. Allerdings ist eine organische Phase bevorzugt.

30 Schließlich betrifft die Erfindung eine organische Dispersion, die umfasst:

- Teilchen von Titandioxid einer Größe zwischen 5 und 70 nm, die monodispers und überwiegend in der Kristallform von Anatas sind
- und mindestens ein organisches Lösungsmittel, das vorzugsweise eine latente
35 Verdampfungswärme unterhalb derer des Wassers aufweist.

Die Bedeutung von Monodispersität ist dieselbe wie die vorstehend definierte.

Die Titandioxid-Teilchen weisen die gleichen Merkmale der Größe und Kristallinität auf wie die Teilchen des oben beschriebenen erfindungsgemäßen Substratüberzugs.

5

So weisen die Titandioxid-Teilchen der Dispersion im allgemeinen eine Größe zwischen 5 und 80 nm auf, vorzugsweise zwischen 5 und 70 nm und besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 nm. Die Größe wird mittels MET gemessen.

10

Im übrigen befindet sich die kristalline Phase dieser Titandioxid-Teilchen vorzugsweise überwiegend in der Kristallform von Anatas. "Überwiegend" bedeutet, dass der Anteil der Titandioxid-Teilchen der erfindungsgemäßen Dispersion oberhalb von 50 Massenprozent liegt. Vorzugsweise weisen die Teilchen der Dispersionen Anteile von Anatas oberhalb von 80 % auf.

15

Für die Flüssigphase weist das organische Lösungsmittel vorzugsweise eine latente Verdampfungswärme unterhalb derer des Wassers auf. Man versteht unter latenter Verdampfungswärme die Zahl Kalorien, die erforderlich sind, um 1 g Flüssigkeit bei der Siedetemperatur dieser Flüssigkeit zu verdampfen. Die latente Verdampfungswärme von Wasser bei seiner Siedetemperatur ist 540 cal/g (Handbook of Chemistry and Physics, 75e. Aufl.). Ein derartiges Lösungsmittel kann ausgewählt werden unter den Alkoholen (Ethanol, Isopropanol, ...) und insbesondere unter den Glykolen (Ethylenglycol), den Estern wie Ethylacetat, ...

20

25

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Dispersion an Titandioxid kann zwischen 1 g/l und 300 g/l liegen.

30

Diese Dispersionen können je nach dem zu ihrer Herstellung verwendeten Verfahrenstyp einen Wassergehalt von bis zu 10 Gew.-% haben, vorzugsweise bis zu 5 % und besonders bevorzugt bis zu 1 %.

35

Die monodispersen Teilchen der Dispersion sind, im allgemeinen hervorgegangen aus einem Herstellverfahren, das man als Lösungs- oder Nassverfahren bezeichnet (Thermolyse, Thermohydrolyse oder Fällung eines Titansalzes), im Gegensatz zu Verfahren der Oxidation oder Pyrolyse eines Titansalzes bei hoher Temperatur. Es

19.04.01

- 19 -

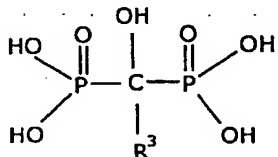
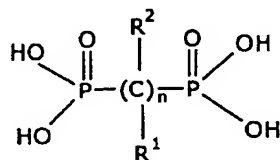
kann sich zum Beispiel um Titandioxid-Teilchen handeln, die durch das in der Anmeldung EP-A-0 335 773 beschriebene Verfahren erhalten worden sind.

5 Es kann sich insbesondere um das Herstellverfahren handeln, das darin besteht, mindestens eine Verbindung A von Titan in Gegenwart mindestens einer Verbindung B zu hydrolysieren, die ausgewählt ist unter

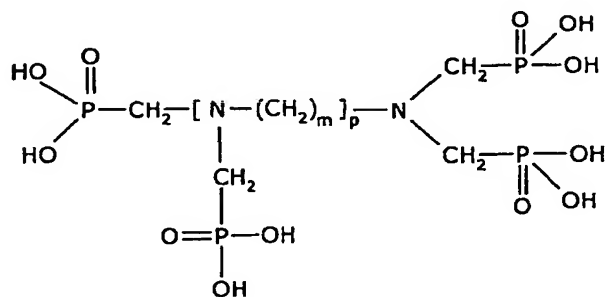
(i) den Säuren, die aufweisen

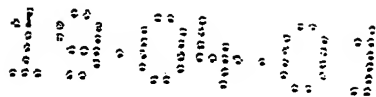
- 10 - entweder eine Carboxylgruppe und mindestens zwei Hydroxyl- und/oder Amino-
gruppen
- oder mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Hydroxyl- und/oder
Aminogruppe

(ii) den organischen Phosphorsäuren der folgenden Formeln



15





in denen n und m ganze Zahlen zwischen 1 und 6 sind, p eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist, R^1 , R^2 , R^3 gleich oder verschieden, für eine Hydroxyl-, Amino-, Alkyl-, Aryl-, Alkyl- oder Wasserstoff-Gruppe stehen

(iii) den Verbindungen, die fähig sind, in saurer Umgebung Sulfationen freizusetzen,

5 (iv) den Salzen der vorstehend beschriebenen Säuren;

und in Gegenwart von Keimen von Titandioxid Anatas, die eine Größe von höchstens 5 nm aufweisen und mit einem Gewichtsverhältnis, ausgedrückt als TiO_2 , das in den Keimen vorhanden ist / Titan, das vor dem Einbringen der Keime in das Hydrolyse-milieu vorhanden ist, ausgedrückt in TiO_2 , zwischen 0,01 und 3 %.

10

Dieses Herstellverfahren für die Teilchen umfasst demnach mehrere Schritte und, in erster Linie, einen Schritt der Herstellung der Ausgangslösung, die eine Titan-
verbindung A, eine Verbindung B wie vorstehend beschrieben und Keime von Titan-
dioxid enthält.

15

Diese Ausgangslösung, die dazu bestimmt ist, hydrolysiert zu werden, ist vorzugs-
weise vollständig wässrig; gegebenenfalls kann man ein anderes Lösungsmittel
beimischen, einen Alkohol beispielsweise, unter der Bedingung, dass die Titanverbin-
dung A und die verwendete Verbindung B dann im wesentlichen in diesem Gemisch
löslich sind.

20

Was die Titanverbindung A angeht, so verwendet man im allgemeinen Verbindungen,
ausgewählt unter den Halogeniden, Oxihalogeniden und Alkoxiden von Titan, den
Sulfaten und insbesondere den synthetischen Sulfaten.

25

Man versteht unter synthetischen Sulfaten Lösungen der Titanylsulfate, hergestellt
durch Ionenaustausch, ausgehend von sehr reinen Lösungen von Titanchlorid oder
durch Einwirkung von Schwefelsäure auf eine Titanalkoxid.

30

Vorzugsweise arbeitet man mit Titanverbindungen vom Halogenid- oder Oxihalogenid-
Typ. Die für die vorliegende Erfindung insbesondere verwendeten Titanhalogenide oder
-oxihalogenide sind die Fluoride, Chloride, Bromide und Iodide (bzw. die Oxyfluoride,
Oxychloride, Oxybromide und Oxyiodide) von Titan.

35

Nach einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die Titanverbindung
Titanoxychlorid $TiOCl_2$.

19.04.01

– 21 –

Die Menge an Titanverbindung A, die in der zu hydrolysierenden Lösung vorhanden ist, ist nicht kritisch.

Die Ausgangslösung enthält im übrigen mindestens eine Verbindung B wie vorstehend definiert. Als nicht begrenzende Beispiele für Verbindungen B, die in den Rahmen der vorliegenden Erfindung kommen, kann man insbesondere nennen:

- die Hydroxypolycarbonsäuren und ganz besonders die Hydroxydi- oder Hydroxytricarbonsäuren wie Zitronensäure, Maleinsäure und Weinsäure,
- die Polyhydroxymonocarbonsäuren, wie zum Beispiel Glukoheptansäure und Glukonsäure,
- die Polyhydroxycarbonsäuren wie zum Beispiel Weinsäure,
- die Dicarbon-monosäuren und deren entsprechende Amide wie zum Beispiel Asparaginsäure, Asparagin und Glutaminsäure,
- die Mono-aminosäuren, hydroxyliert oder nicht, wie beispielsweise Lysin, Serin und Threonin,
- Methylenaminotriphosphonat, Methylen-ethylendiamintetraphosphonat, Methylen-triethylentetraaminoheptaphosphonat, Methylen-tetraethylen-pentaaminoheptaphosphonat, Methylen-pentaethylen-hexaaminooctaphosphonat,
- das Diphosphonat von Methylen; 1,1'-Ethylen; 1,2-Ethylen; 1,1'-Propylen; 1,3-Propylen; 1,6-Hexamethylen; das 2,4-Dihydroxypentamethylen-2,4-diphosphonat; das 2,5-Dihydroxyhexamethylen-2,5-diphosphonat; das 2,3-Dihydroxybutylen-2,3-diphosphonat; das 1-Hydroxybenzyl-1,1'-diphosphonat; das 1-Aminoethylen-1,1'-diphosphonat; das Hydroxymethylen-diphosphonat; das 1-Hydroxyethylen-1,1'-diphosphonat; das 1-Hydroxypropylen-1,1'-diphosphonat; das 1-Hydroxybutylen-1,1'-diphosphonat; das 1-Hydroxyhexamethylen-1,1'-diphosphonat.

Wie schon angegeben, ist es ebenfalls möglich, als Verbindung B alle Salze der vorgenannten Säuren zu verwenden. Insbesondere sind diese Salze Alkalisalze und insbesondere Natriumsalze, oder Ammoniumsalze.

Diese Verbindungen können auch ausgewählt werden unter Schwefelsäure und Ammonium-, Kaliumsulfat, ...

Vorzugsweise sind die Verbindungen B wie vorstehend definiert, Kohlenwasserstoffverbindungen vom aliphatischen Typ. In diesem Fall überschreitet die Länge der

19.04.01

- 22 -

Kohlenwasserstoff-Hauptkette 15 Kohlenstoffatome und besonders bevorzugt 10 Kohlenstoffatome nicht.

5 Die Menge an Verbindung B ist nicht kritisch. Allgemein liegt die molare Konzentration der Verbindung B, bezogen auf die der Verbindung A des Titans zwischen 0,2 und 10% und vorzugsweise zwischen 1 und 5 %.

Schließlich enthält die Ausgangslösung Keime von Titandioxid, die in spezieller Weise verwendet werden.

10 So müssen die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Keime von Titandioxid vor allem eine Größe unterhalb von 8 nm, gemessen mittels Röntgenbeugung aufweisen. Vorzugsweise verwendet man Keime von Titandioxid, die eine Größe zwischen 3 und 5 nm aufweisen.

15 Weiter liegt das Gewichtsverhältnis von Titandioxid, das in den Keimen vorhanden ist, zum Titan, das im Hydrolysemilieu vor dem Zusetzen der Keime vorhanden ist, das heißt von der Verbindung A des Titans mitgebracht wird – und ausgedrückt als TiO_2 – zwischen 0,01 und 3 %. Dieses Verhältnis kann vorzugsweise zwischen 0,05 und 20 1,5 % liegen. Die Vereinigung dieser beiden Bedingungen auf den Keimen (Größe und Gewichtsverhältnis) zusammen mit dem Verfahren wie vorstehend beschrieben, ermöglicht es, die endgültige Größe der Teilchen von Titandioxid einzustellen, indem einer Teilchenmenge eine Partikelgröße zugeordnet wird. Man kann auf diese Weise Teilchen erhalten, deren Größe sich zwischen 5 und 100 nm bewegt.

25 Man verwendet Keime von Titandioxid in Anatas-Form, um die Fällung des Titandioxid in Anatas-Form einzuleiten. Im allgemeinen stellen sich diese Keime wegen ihrer geringen Größe eher als schlecht kristallisierter Anatas dar. Die Keime bieten sich gewöhnlich als wässrige Suspension dar, die aus Titandioxid besteht. Sie können im 30 allgemeinen auf bekannte Weise mittels eines Neutralisationsverfahrens eines Titansalzes durch eine Base erhalten werden.

35 Der folgende Schritt besteht darin, die Hydrolyse dieser Ausgangslösung mit jedem fachmännischen Mittel auszuführen und im allgemeinen durch Erhitzen. Im letzteren Fall kann die Hydrolyse bei einer Temperatur oberhalb von oder gleich 70 °C durchgeführt werden. Man kann auch in einem ersten Schritt bei einer Temperatur

unterhalb der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches arbeiten, dann das Hydrolyse-Reaktionsgemisch schrittweise auf die Siedetemperatur bringen.

5 Sobald erst die Hydrolyse stattgefunden hat, werden die Titandioxid-Teilchen durch Trennung des ausgefallenen Feststoffs von der Mutterlauge gewonnen, bevor sie in einem wässrigen Milieu redispersiert werden, um eine Titandioxid-Dispersion zu erhalten. Dieses Milieu kann sauer oder basisch sein. Es handelt sich vorzugsweise um eine saure Lösung, beispielsweise eine wässrige Lösung von Salpeter- oder Chlorwasserstoff-Säure.

10 Um dann eine organische Dispersion dieser Teilchen von Titandioxid zu erhalten, kann jedes bekannte Verfahren verwendet werden, das die Suspendierung von Titandioxid-Teilchen in einer organischen Phase, ausgehend von einer wässrigen Dispersion von Titandioxid ermöglicht.

15 So kann die Dispersion durch Zusammenbringen einer wässrigen Dispersion von Titandioxid-Teilchen mit dem gewünschten organischen Lösungsmittel, dann Erhitzen, um das Wasser durch Destillation zu entfernen erhalten werden. Ein derartiges Verfahren kann nur dann eingesetzt werden, wenn das gewählte Lösungsmittel einen höheren Siedepunkt als Wasser aufweist und in Wasser unlöslich ist. Dies ist der Fall
20 beispielsweise bei Ethylenglykol.

Die Dispersion kann ebenfalls erhalten werden durch Pfropfung einer hydrophoben Kette auf die Oberfläche der in Wasser suspendierten Titandioxid-Teilchen, dann
25 Mischung mit einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, um die Titandioxid-Teilchen in die organische Phase übertreten zu lassen.

Es wurde beobachtet, dass die aus einem sogenannten Lösungs- oder Nass-Verfahren hervorgegangenen Titandioxid-Teilchen und die aus dem vorstehend beschriebenen
30 Verfahren mit Hydrolyse bei einer Temperatur von etwa 100 °C wegen ihrer Porosität einen geringeren Brechungsindex aufweisen als die Teilchen von Titandioxid, die aus anderen Verfahren hervorgegangen sind. Wie vorstehend angegeben, besitzt diese Eigenschaft ein hohes Interesse, wenn diese Teilchen verwendet werden, um einen Überzug auf einem Substrat herzustellen, insbesondere einem Substrat auf Glasbasis,
35 weil der erhaltene Überzug auch einen geringen Brechungsindex aufweist, wie weiter oben angegeben.

19.04.01

- 24 -

Vorteilhaft enthält die Flüssigphase der erfindungsgemäßen Dispersion mindestens eine organometallische Verbindung auf der Grundlage eines Metalls M ausgewählt aus Titan, Silicium, Zinn, Zirkon oder Aluminium. Die bevorzugten Verbindungen entsprechen den zuvor beschriebenen organometallischen Verbindungen.

5

Wenn die Flüssigphase der erfindungsgemäßen Dispersion auch eine organometallische Verbindung enthält, wird diese Verbindung im allgemeinen durch Mischen einer Lösung der organometallischen Verbindung und einer Dispersion der Titandioxid-Teilchen in organischer Phase zugesetzt. Man kann, je nach der Art der verwendeten organometallischen Verbindung, auch während der Mischung Tenside oder Stabilisatoren zusetzen. Die Mischung kann auch durch Rühren der Dispersion mittels Ultraschall verbessert werden.

10

Die den organischen Dispersionen auf der Grundlage von Titandioxid-Teilchen zugesetzte Lösung der organometallischen Verbindung ist im allgemeinen eine Lösung in organischer Phase, wobei diese organische Phase ausgewählt werden kann unter: Ethanol, Isopropanol, Ethylacetat,...

15

Es ist weiter möglich, den Dispersionen von Titandioxid die organometallischen Verbindungen in reiner Form zuzusetzen.

20

Die organischen Verbindungen können vorteilhaft stabilisiert werden mit Produkten wie Diethanolamin (DEA), Derivaten von Acetylaceton wie Ethylacetoacetat, Glykolen...

25

Die Dispersion umfasst im allgemeinen 5 bis 90 Gew.-% organometallische Verbindungen, ausgedrückt als Metalloxide (MO_x), bezogen auf das Gewicht des TiO_2 , das durch die Teilchen mitgebracht worden ist und die organometallischen Verbindungen, ausgedrückt als Metalloxide (MO_x), vorzugsweise 15 bis 80 %, insbesondere 20 bis 75 %.

30

Wie weiter oben angegeben, ist es möglich, um den photokatalytischen Effekt des Überzugs auf der Grundlage von Titandioxid zu steigern, dem Titandioxid, wie vorstehend angegeben, Katalysatoren zuzusetzen, Additive, die es ermöglichen, das Ultraviolett besser zu absorbieren oder die Absorptionsbande gegen das sichtbare Licht hin zu verschieben, oder auch Metalle, mit denen sich das Titandioxid dotieren lässt, um unter anderem die Zahl der Elektronenträger zu vermehren.

35

Nach einer ersten Ausführungsform enthält mindestens ein Teil der Titandioxid-Teilchen der Dispersionen in ihrem Kristallgitter Metallionen, die ausgewählt sind unter Eisen, Kupfer, Ruthenium, Molybdän, Bismuth, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel, Vanadium. Das Massenverhältnis dieser Metallionen im Verhältnis zur Masse des Titandioxids kann zwischen 0,01 und 10 % liegen. Diese Dispersionen können durch Zufuhr von Salzen dieser Metallionen während der Präparation der Titandioxid-Teilchen erhalten werden. So ist es möglich, wie es in der Anmeldung EP-A-0 335 773 beschrieben ist, wenn die Titandioxid-Teilchen mittels Thermohydrolyse einer Titanverbindung erhalten worden sind, die Metallionen dem Milieu der Thermohydrolyse zuzusetzen, um die Ionen in das Kristallgitter des Titandioxid einzuführen.

Nach einer zweiten Ausführungsform wird mindestens ein Teil der Titandioxid-Teilchen mindestens teilweise mit einer Schicht von Metallsalzen oder -oxiden überzogen, wobei das Metall ausgewählt ist unter Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cer, Molybdän, Bismuth, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel, Vanadium, Wolfram, Zinn, Zirkon, Cadmium, Zink. Das Massenverhältnis dieser Metalle bezogen auf die Masse des Titandioxids kann zwischen 0,01 und 20 % liegen. Diese Dispersionen können durch Fällung von Metallsalzen auf die Titandioxid-Teilchen vor dem Verbringen in das organische Milieu erhalten werden. So führt man, wenn die Titandioxid-Teilchen noch in wässrigem Milieu sind, im Anschluss an ein Herstellverfahren auf nassem Wege, der wässrigen Phase Metallsalze zu und lässt sie so ausfallen, dass sie mindestens teilweise die Titandioxid-Teilchen bedecken.

Nach einer dritten Ausführungsform wird mindestens ein Teil der Titandioxid-Teilchen der Dispersionen mindestens teilweise mit einer Schicht von Metall überzogen, wobei das Metall ausgewählt ist unter Platin, Silber oder Rhodium. Das Verhältnis der Masse dieser Metalle zur Masse von Titandioxid kann zwischen 0,01 und 5 % liegen. Diese Dispersionen können durch Reduktion von Metallsalzen über den Titandioxid-Teilchen vor dem Verbringen in das organische Milieu erhalten werden. Zum Beispiel bringt man, während die Titandioxid-Teilchen noch in wässrigem Milieu sind, im Anschluss an ein Herstellverfahren auf nassem Wege, in die wässrige Phase Metallsalze ein und reduziert diese derart, dass sie die Titandioxid-Teilchen mindestens teilweise überziehen.

Nach einer vierten Ausführungsform enthalten die Dispersionen außer Titandioxid-Teilchen Zusätze in Teilchenform auf der Grundlage von Metallverbindungen, die

ausgewählt sind unter Cer, Cadmium, Zinn, Wolfram, Zink oder Zirkon. Diese Teilchen sind von kolloidaler Größe, im allgemeinen zwischen 5 und 100 nm. Ihr Gehalt in der Dispersion kann zwischen 0,1 und 20 Gew.-% liegen. Wie vorstehend angegeben, können diese Metallverbindungen Metalloxide oder -sulfide sein, wie CeO_2 , SnO_2 , WO_3 , ZnO , ZrO_2 oder CdSe_xS_y mit x und y zwischen 0 und 1 und $x + y = 1$. Diese letzteren Teilchen können in die Dispersionen durch einfaches Mischen mit einer wässrigen Dispersion der Titandioxid-Teilchen eingebracht werden, die aus einem Nassverfahren hervorgegangen ist, dann Überführung aller Teilchen von der wässrigen Phase in die organische Phase.

Die erfindungsgemäßen Dispersionen können die Kennzeichen der vier Ausführungsformen getrennt oder gleichzeitig aufweisen.

Schließlich betrifft die Erfindung die Verwendung einer organischen Dispersion wie oben beschrieben, in einem Verfahren zur Herstellung des erfindungsgemäßen Substrats.

Andere vorteilhafte Einzelheiten und Merkmale der Erfindung gehen aus der nachstehenden Beschreibung von nicht-begrenzenden Ausführungsbeispielen hervor.

Wie in höchst schematischer Weise in der Abbildung 1 dargestellt, betreffen alle folgenden Beispiele das Aufbringen eines "schmutzabweisenden" Überzugs (3) im wesentlichen auf der Grundlage von Titandioxid auf einem Substrat (1).

BEISPIELE

Beispiel 1: Herstellung einer organischen Dispersion von Titandioxid-Teilchen

Man stellt eine wässrige Dispersion von Titandioxid-Teilchen nach der Lehre der Patentanmeldung EP-A-0 335 773 her, in Gegenwart von Keimen.

Hydrolyse

Man fügt nacheinander zu 394,7 g einer Lösung von Titanoxichlorid mit 1.9 mol/kg:

- 42,02 g Chlorwasserstoffsäure 36 %,
- 4,73 g Zitronensäure,
- 547,1 g gereinigtes Wasser,
- 11,36 g (0,2 Gew.-%, bezogen auf TiO_2) Keime von Anatas, die eine Größe zwischen 5 und 6 nm aufweisen.

Die Mischung wird zum Kochen gebracht und dabei für 3 Stunden gehalten.

Gewinnung der Teilchen und Redispergierung

5 Die Lösung wird anschließend filtriert und die erhaltenen Teilchen mit Wasser gewaschen, bis zur vollständigen Entfernung der Chloride. Sie werden dann bei pH 1,5 (eingestellt durch Zusatz von HNO_3) mit einem trockenen Extrakt von 20 Gew.-% redispergiert.

10 Man erhält eine wässrige Dispersion, die Teilchen vom Durchmesser 45 nm enthält, gemessen mittels MET. Die Röntgenbeugungsanalyse zeigt an, dass die Teilchen aus Titandioxid ausschließlich in Form von 80 Gew.-% Anatas bestehen. Die erhaltenen Teilchen sind porös.

Verbringen in das organische Milieu

15 Man mischt 100 Gew.-Teile dieser Dispersion mit 100 Gew.-Teile Ethylenglykol. Die Mischung wird anschließend auf 80 °C erhitzt, um das Wasser durch Destillation unter vermindertem Druck (100 mbar) zu entfernen, dann bei 120 °C, um das gebundene Wasser zu entfernen.

20 Man erhält eine Dispersion von Titandioxid-Teilchen in Ethylenglykol. Der Trockenextrakt ist 20 Gew.-%. Die Teilchengröße, gemessen im Ethylenglykol mittels MET ist 45 nm. Der Gehalt an restlichem Wasser ist 0,7 Gew.-%, bezogen auf Titandioxid.

Beispiel 2: Herstellung einer organischen Dispersion von Titandioxid-Teilchen, dotiert mit Niob

25 Man wiederholt das Beispiel 1, indem man lediglich dem Hydrolysemilieu NbCl_5 zusetzt, in einer solchen Menge, dass das Molverhältnis Nb/TiO_2 0,1 % ist.

30 **Beispiele 3 bis 7: Ablagerung der Dispersionen der Beispiele 1 und 2 durch Pyrolyse.**
Das Substrat (1) besteht aus durchsichtigem Natriumsilikatglas von 6 mm Dicke und der Abmessung 50 cm lang und breit.

Zwischen dem Überzug (3) und dem Substrat (1) befindet sich wahlweise eine dünne Schicht (2).

Die nachstehenden Beispiele 3 bis 7 betreffen einen Überzug (3), der in flüssiger Phase mittels einer Pyrolysetechnik aufgebracht worden ist. Man kann kontinuierlich vorgehen, indem man eine geeignete, quer und über dem Float-Glas-Band angeordnete Verteilerdüse verwendet, genau gesprochen am Ausgang des Randes des Float-Bads. Hier wurde diskontinuierlich vorgegangen: Das Substrat (1), bereits auf die angegebenen Abmessungen zugeschnitten, wird zunächst in einem Ofen auf eine Temperatur von 400 bis 650 °C erhitzt, bevor es mit konstanter Geschwindigkeit an einer beweglichen Düse vorbeigeführt wird, die eine geeignete Lösung versprüht.

10 Beispiel 3

In diesem Beispiel gibt es keine wahlweise Schicht (2). Der Überzug wird mittels einer organischen Dispersion A aufgebracht, die enthält:

- eine Formulierung, die zwei organometallische Verbindungen von Titan und zwei Lösungsmittel in folgenden Verhältnissen enthält

- 15 • 20 Gew.-% Titan-di-isopropoxy-di-acetylacetonat,
- 20 Gew.-% Titan-tetraoctylenglycolat,
- 40 Gew.-% Ethylacetat,
- 20 Gew.-% Isopropanol,

- die organische Dispersion von Titandioxid-Teilchen nach Beispiel 1, verdünnt und mit folgenden Merkmalen:

- 20 • Massenanteil an Teilchen: 10 %,
- Teilchen der Größe: 45 nm, gemessen mittels MET,
- Kristallitgröße: 5 nm,
- kristalline Phase: mehr als 80 % Anatas
- 25 • Flüssigphase: Ethylenglycol.

Die Formulierung und die organische Dispersion sind in solchen relativen Verhältnissen, dass der Gehalt an Titandioxid-Teilchen in der Dispersion A so eingestellt ist, dass ein Gehalt von 25 Gew.-% Titandioxid erhalten wird, der von den Teilchen im einmal abgelagerten Überzug stammt (Masse an TiO_2 , hervorgegangen aus den Teilchen / Gesamtmasse der Oxide im Überzug unter der Voraussetzung, dass die Zersetzung der organometallischen Verbindungen der Dispersion A an Oxiden vollständig ist).

Sobald das Substrat (1) die im Ofen beabsichtigte Temperatur erreicht hat, also ungefähr 500 °C, wandert dieses vor der Düse vorbei, die die angegebene Mischung bei Raumtemperatur mittels Druckluft versprüht.

- 5 Man erhält dann eine Schicht von Titandioxid von etwa 90 nm Stärke, die durch die Geschwindigkeit des Vorbeiführens des Substrats (1) vor der Düse und/oder die Temperatur des besagten Substrats eingestellt wird. Die Schicht ist zum Teil in der Anatasform kristallisiert.
- 10 Dieser Überzug enthält gleichzeitig Titandioxid aus der Zersetzung der organometallischen Verbindungen und Titandioxid-Teilchen aus der Dispersion, wobei die ersteren in gewisser Weise die Rolle eines mineralischen Bindemittels im Verhältnis zu den letzteren spielen. Die Schicht weist ein ausgezeichnetes mechanisches Verhalten auf.
- 15 Der Brechungsindex ist 2,3.

Beispiel 4

- 20 Das Beispiel 3 wird wiederholt, außer dass das Substrat (1) eine dünne Schicht (2) aus Zinnoxid trägt, die mit Fluor dotiert ist, $\text{SnO}_2:\text{F}$, um eine statische und/oder niederemittierende Schicht zu bilden und/oder speziell die Reflexionsfarbe zu verringern.

- 25 Diese Schicht wird durch Pyrolyse eines Pulvers erhalten, ausgehend von Dibutylzinn-difluorid DBTF. Man kann sie auch in bekannter Weise durch Pyrolyse in der Flüssig- oder Dampf-Phase erhalten, wie das beispielsweise in der Patentanmeldung EP-A-0 648 196 beschrieben ist. In der Dampfphase kann man insbesondere ein Gemisch von Monobutylzintrichlorid verwenden und einen fluorierten Vorläufer, der eventuell mit einem "weichen" Oxidationsmittel vom Typ H_2O verbunden ist.

- 30 Diese dünne Schicht weist eine Dicke von 73 nm auf, einen Index von 1,9 und einen Flächenwiderstand von 50 Ohm / Fläche.

- 35 Dieses Substrat, in derselben Weise behandelt wie im Beispiel 3 und als Verbundverglasung derart montiert, dass der Überzug (3) sich auf der Fläche 1 befindet (mit einem anderen, nicht überzogenen Substrat, aber von derselben Art und Abmessung wie das Substrat (1)), mittels einer Luftschicht von 12 mm, weist einen Wert für die

Farbreinheit in der Reflexion (in den vergoldeten) von 3,6 % und von 1,1 % im Durchlicht auf.

5 Das Substrat des Beispiels 3, auf dieselbe Weise montiert, weist einen Wert für die Farbreinheit in der Reflexion (in den vergoldeten) von 26 % und von 6,8 % im Durchlicht auf.

10 Die Unterschicht aus $\text{SnO}_2\text{:F}$ hat einen günstigen Einfluss auf die Kolorimetrie des Substrats, indem sie seine Färbung klar "neutraler" macht, sowohl in der Transmission wie in der Reflexion, eine Färbung, die hervorgerufen wird durch die Gegenwart des Überzugs (3) von Titandioxid, der einen relativ hohen Brechungsindex aufweist. Außerdem vermindert diese Unterschicht die Diffusion der Alkalibestandteile in die photokatalytische Schicht von TiO_2 . Die photokatalytische Aktivität wird also verbessert. 15 Trotz der Gegenwart einer erhöhten Menge an Teilchen im Überzug ist die Unschärfe klar unter 1 %. Man definiert die Unschärfe als das Verhältnis der abgelenkten Lichtdurchlässigkeit zur Gesamtdurchlässigkeit des Substrats bei 560 nm.

Beispiel 5

20 Das Beispiel 3 wird wiederholt, außer dass das Substrat (1) eine dünne Schicht (2) auf der Grundlage von Siliciumoxycarbid trägt, um eine Barriere gegenüber der Diffusion der Alkalibestandteile und/oder eine Schicht zu schaffen, die die Lichtreflexion mindert.

25 Diese Schicht wird erhalten mittels CVD, ausgehend von einer Mischung von SiH_4 und Ethylen, verdünnt mit Stickstoff, wie in der Patentanmeldung EP-A-0 518 755 beschrieben. Diese Schicht ist besonders wirksam, um die Tendenz zur Diffusion von Alkali (Na^+ , K^+) und Erdalkali (Ca^{2+}) zu vermeiden, die vom Substrat (1) her in Richtung auf den Überzug (3) kommt.

30 Diese dünne Schicht weist eine Dicke von 50 nm auf und einen Index von 1,75.

Da sie, wie $\text{SnO}_2\text{:F}$, einen Brechungsindex in der Mitte zwischen dem des Grundsubstrats (1) (1,52) und dem des Überzugs (3) (2,3) hat, ermöglicht sie auch die Intensität der Färbung des Substrats sowohl in der Durchlässigkeit wie in der Reflexion zu dämpfen und insgesamt den Lichtdurchlässigkeitswert R_L dieses Substrats zu 35 verringern.

Außerdem stellt die Unterschicht auf der Grundlage von Siliciumoxycarbid eine wirksame Barriere gegenüber der Diffusion von Alkalien dar und demnach ist die photokatalytische Aktivität des Überzugs klar verbessert.

5 **Beispiel 6**

Das Beispiel 3 wird wiederholt, außer dass das Substrat (3) mittels einer Dispersion B aufgebracht wird, die enthält:

- eine Formulierung auf der Grundlage von Tetra-Ethoxysilicium $\text{Si}(\text{OEt})_4$, verdünnt mit Ethanol in einer Menge von 0,1 mol pro Liter Ethanol,
- 10 – die organische Dispersion der Titandioxid-Teilchen des Beispiels 1.

Die Formulierung und die organische Dispersion sind in solchen relativen Verhältnissen, dass der Gehalt an Titandioxid-Teilchen in der Dispersion B so eingestellt ist, dass ein Gehalt von 80 Gew.-% Titandioxid im einmal abgeschiedenen Überzug erhalten wird (von den Partikeln stammende Masse des TiO_2 / Masse der TiO_2 -Teilchen + Masse des SiO_2 , erhalten durch Zersetzung von $\text{Si}(\text{OEt})_4$, unter der Annahme, dass die Zersetzung vollständig ist).

20 Sobald das Substrat (1) die im Ofen beabsichtigte Temperatur erreicht hat, d.h. etwa 200 °C, wandert dieses vor der Düse vorbei, die die Dispersion B mittels Druckluft bei Raumtemperatur versprüht.

25 Man erhält dann eine gemischte Schicht von Teilchen von TiO_2 , die von der Dispersion herrühren, die untereinander und an das Substrat durch das SiO_2 gebunden sind, das von der Zersetzung der organometallischen (Verbindung) stammt. Der Überzug hat eine Dicke von etwa 50 nm, er ist zu 65 % in Form von Anatas kristallisiert.

30 Die Schicht weist eine erhöhte photokatalytische Aktivität auf, dank der erhöhten spezifischen Oberfläche, die sich durch die Teilchen von TiO_2 entwickelt ($> 250 \text{ m}^2/\text{g}$). Außerdem spielt das Bindemittel SiO_2 die Rolle einer besonders an der Grenzfläche Substrat / Teilchen wirksamen Barriere gegenüber Alkalien.

35 Schließlich ist der Brechungsindex deutlich niedriger als eine Schicht von massivem TiO_2 , dank der Gegenwart von SiO_2 und seiner erhöhten Porosität. Dieser Index liegt unterhalb von 1,6. Der Wert der Lichtreflexion R_L des Substrats ist demnach vermindert.

Beispiel 7

Das Beispiel 6 wird wiederholt, außer dass die Dispersion B Titandioxid-Teilchen enthält, die mit 0,1 % Niob gemäß Beispiel 2 dotiert sind.

- 5 Die Schicht weist eine noch höhere photokatalytische Aktivität auf.

Beispiel 8: Ablagerung der Dispersion des Beispiels 1 durch Dip-Coating

10 Dieses Beispiel verwendet die sogenannte Sol-Gel-Technik, wobei eine Ablagerungstechnik durch "Tauchen" oder "Dip-Coating" verwendet wird, deren Prinzip aus der Abbildung 2 hervorgeht. Es handelt sich darum, das Substrat (1) in die flüssige Lösung (4) einzutauchen, die die Dispersion enthält, dann das Substrat (1) mit kontrollierter Geschwindigkeit mittels eines Bewegungsmittels (5) herauszuziehen, wobei die Wahl der Zuggeschwindigkeit es erlaubt, die Dicke der Dispersion zu bestimmen, die auf der Oberfläche der beiden Seiten des Substrats verbleibt und folglich die Dicke der abgeschiedenen Überzüge, nach thermischer Behandlung der letzteren, um gleichzeitig das

15 Lösungsmittel zu verdampfen und die Vorläufer der Metalloxide zu zersetzen.

Der Überzug (3) wird mit Hilfe einer Dispersion A oder B aufgebracht, wie in den Beispielen 3, 6 oder 7 definiert. Man verwendet außerdem eine organische Dispersion C, die enthält

20

- eine Formulierung auf der Grundlage von Tetrabutoxytitan $\text{Ti}(\text{O-Bu})_4$, stabilisiert mit Diethanolamin DEA in einem Verhältnis 1:1 und verdünnt mit Ethanol im Verhältnis von 0,2 mol Tetrabutoxid pro Liter Ethanol.
 - eine Dispersion von Titandioxid-Teilchen nach Beispiel 1, die die folgenden Eigenschaften aufweist:
- 25
- Massenanteil an Teilchen: 10 %,
 - Teilchen der Größe: 45 nm, gemessen mittels MET,
 - Kristallitgröße: 5 nm,
 - kristalline Phase: mehr als 80 % Anatas
- 30
- Flüssigphase: Ethylenglycol.

Die Formulierung und die organische Dispersion sind in solchen relativen Verhältnissen, dass der Gehalt an Titandioxid-Teilchen in der Dispersion C so eingestellt ist, dass ein Gehalt von 80 Gew.-% an Titandioxid erhalten wird, der von Teilchen im Überzug stammt, sobald diese abgelagert sind (Masse von TiO_2 , hervorgegangen aus Teilchen / Gesamtmasse an Oxiden im Überzug, unter der Voraussetzung, dass

35

die Zersetzung der organometallischen Verbindungen der Dispersion C zu Oxiden vollständig ist).

5 Nach dem Tauchen der Substrate (1), die dünne Schichten (2) auf der Grundlage von Siliciumoxycarbid in den Dispersionen A, B oder C tragen, werden die Substrate (1) 3 Stunden auf 550 °C erhitzt, mit einem progressiven Anstieg der Temperatur.

10 Man erhält, in den drei Fällen, auf jeder der Flächen einen Überzug (3), aus Titan-dioxid, der gut kristallisiert in Anatasform ist. Die Anteile an Anataskristallen sind vergleichbar mit den Beispielen, die eine Ablagerungstechnik durch Pyrolyse verwenden, aber die Kristallitgröße ist höher, dank der verlängerten Wärmebehandlung. Es ergibt sich daraus eine bessere photokatalytische Aktivität.

15 Der Überzug hat einen Brechungsindex von höchstens 1,8.

Beispiel 9: Niederschlag der Dispersion des Beispiels 1 mittels "Cell-Coating"

20 Dieses Beispiel verwendet die "Cell-Coating" genannte Technik, deren Prinzip aus der Abbildung 3 hervorgeht: Es handelt sich darum, einen schmalen Hohlraum zu formen, der von zwei im wesentlichen parallelen Flächen (6), (7) und zwei Dichtungen (8), (9) begrenzt wird, wobei mindestens eine dieser Flächen (6), (7) von der Fläche des zu behandelnden Substrats (1) gebildet wird. Dann füllt man den Hohlraum kontrolliert mit der Dispersion (4), um mittels einer peristaltischen Pumpe (10), zum Beispiel, einen Benetzungsmeniskus zu bilden, indem man einen Film der Dispersion (4) über die Oberfläche des Substrats (1) laufen lässt, im Maße, wie die Lösung aufgenommen wird.

25

Der Hohlraum wird dann mindestens für die Zeit belassen, die für eine Trocknung notwendig ist. Die Härtung des Films auf dem Substrat wird durch thermische Behandlung wie in den vorangegangenen Beispielen sichergestellt.

30 Der Überzug (3) wird mittels der Lösungen A, B oder C aufgebracht, die in den Beispielen 3, 6 und 8 beschrieben sind.

35 Nach dem Tauchen des Substrats (1), das dünne Schichten (2) auf der Grundlage von Siliciumoxycarbid in den Dispersionen A, B oder C trägt, werden dieselben thermischen Behandlungen durchgeführt wie im Beispiel 8.

Man erhält in den drei Fällen einen Überzug (3), der vergleichbar ist mit den Überzügen des Beispiels (8), aber hier wird nur eine einzige Fläche jedes Substrats behandelt.

5 **Beispiel 10: Feststellung der Eigenschaften der erhaltenen Substrate**

Benetzbarkeitstest 1

Er besteht darin, auf dem zu bewertenden Substrat eine Schicht eines Organosilans aufzubringen und mit Ultraviolett zu bestrahlen, um sie mittels Photokatalyse abzubauen. Da das Organosilan die Benetzungseigenschaften verändert, zeigen die Messungen des Kontaktwinkels mit Wasser auf dem Substrat während der Bestrahlung den Zustand des Abbaus der gepfropften Schicht. Die Geschwindigkeit des Verschwindens dieser Schicht ist an die photokatalytische Reaktivität des Substrats gebunden.

15 Das Organosilan ist ein Trichlorosilan: Octadecyltrichlorsilan (OTS). Die Pfropfung geschieht durch Tauchen.

Das Testgerät besteht aus einem Karussell, das sich um 1 bis 6 UVA-Niederdrucklampen dreht. Die zu bewertenden Proben werden mit der zu bewertenden Fläche zur Seite der U.V.A.-Strahlung hin in das Karussell eingesetzt. Je nach ihrer Stellung und der Zahl der gezündeten Lampen empfängt jede Probe eine U.V.A.-Strahlung, die von 0,5 W/m² bis 50 W/m² schwankt.

25 Die Zeit zwischen jeder Messung des Kontaktwinkels schwankt zwischen 20 min und 3 h, je nach photokatalytischer Aktivität der betrachteten Probe. Die Messungen geschehen mittels eines Goniometers.

30 Vor der Bestrahlung weisen die Gläser einen Winkel von etwa 100 ° auf. Man geht davon aus, dass die Schicht nach der Bestrahlung zerstört ist, wenn der Winkel unter 20 ° ist.

Jede getestete Probe ist durch die mittlere Geschwindigkeit des Verschwindens der Schicht gekennzeichnet, angegeben in Nanometer pro Stunde, d.h. die Dicke der aufgetragenen Schicht, geteilt durch die Bestrahlungsdauer, die es erlaubt, ein endgültiges Niveau unterhalb von 20 ° zu erreichen (Zeit bis zum Verschwinden der Organosilanschicht).

Isobutantest 2

Er besteht darin, den Abbau von Isobutangas zu messen, das mit einem erfindungsgemäß behandelten Glas in Kontakt gebracht war.

- 5 Man bringt in einen Reaktor das zu untersuchende Glas und eine Menge Isobutan von 20 % des Gesamtvolumens des Reaktors.

Der Testreaktor besteht aus einem Karussell, das sich um 1 bis 6 U.V.A.-Niederdrucklampen dreht, die ihr Emissionsmaximum zwischen 300 und 400 nm haben. Die Reaktoren, die die zu bewertenden Gläser enthalten, werden in das Karussell eingesetzt, mit der zu bewertenden Fläche zur Seite der U.V.A.-Strahlung hin. Je nach ihrer Stellung und der Zahl der gezündeten Lampen empfängt jede Probe eine U.V.A.-Strahlung, die bis 30 W/m^2 reicht.

- 15 Die Bestrahlung dauert 8 bis 22 h.

Man bestimmt dann mit Hilfe eines Gasphasenchromatographen den Fortschritt der Photozersetzung des Isobutans durch Verfolgung der O_2 -Menge. Man übersetzt dieses Fortschreiten mit Hilfe der Geschwindigkeitskonstante des Verschwindens von O_2 in Mol/h/cm^2 .

Palmitinsäure-Test 3

Er besteht darin, auf dem zu bewertenden Substrat eine Palmitinsäureschicht aufzubringen und mit U.V.A. zu bestrahlen, um sie durch Photokatalyse abzubauen.

- 25 Man zerstäubt auf den zu untersuchenden Gläsern eine Chloroformlösung von 8 g/l Palmitinsäure. Die Menge an Palmitinsäure, die auf 30 cm^2 Glas aufgebracht ist, beträgt 1,5 mg. Dann werden die Gläser in einen dichten Reaktor gebracht, der von 6 UV-Lampen umgeben ist, die ein Emissionsmaximum zwischen 300 und 400 nm aufweisen. Die so bestrahlten, zu untersuchenden Gläser empfangen eine Leistung von 10 W/m^2 . Die Bestrahlung dauert höchstens 40 Stunden.

- 35 Die Gläser werden anschließend dem Reaktor entnommen. Um die Palmitinsäure zu bestimmen, die auf den Gläsern verblieben ist, werden die letzteren mit einer Lösung von Chlorameisensäure gewaschen; die erhaltene Lösung wird dann mittels

Flüssigphasen-Chromatographie vermessen, um die verbliebene Palmitinsäure zu bestimmen.

5 Man gibt auf diese Weise die Zeit für den vollständigen Abbau von 1,5 mg Palmitinsäure vor, ausgedrückt in Minuten.

Der Abbau von Palmitinsäure kann auch visuell beobachtet werden, durch die Verminderung der Trübung des Glases, die von der Palmitinsäure bewirkt wird.

10 Anti-Beschlag-Test 4

Er besteht darin, die Folgen der Photokatalyse zu beobachten und der Struktur des Überzugs (Anzahl der Hydroxylgruppen, Porosität, Rauigkeit) auf die Benetzung zu beobachten. Wenn die Oberfläche photoreaktiv ist, werden die Mikroverunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe, die sich auf der Beschichtung ablagern, ständig zerstört und die Oberfläche ist hydrophil, also anti-beschlag-aktiv. Man kann auch eine quantitative Bewertung vornehmen, indem man das der Kälte ausgesetzte beschichtete Substrat plötzlich erhitzt, oder einfach auf das Substrat haucht, wobei man beobachtet, ob ein Beschlag erscheint und wenn ja, in welchem Augenblick, und dann die Zeit misst, die zum Verschwinden dieses Beschlags nötig ist.

20

Kontaktwinkeltest 5

Es handelt sich darum, die Hydrophilie und Oleophilie auf der Oberfläche des Überzugs (3) im Vergleich zu denen der Oberfläche eines nackten Glases zu bewerten, durch Messung der Kontaktwinkel eines Wassertropfens und eines Tropfens DOP (Diocetylphthalat) auf ihren Oberflächen. Die Messung wird durchgeführt, nachdem die Substrate eine Woche bei Umgebungsatmosphäre unter natürlicher Beleuchtung belassen wurden, in der Dunkelheit, nachdem sie 20 Minuten einer UVA-Strahlung ausgesetzt worden waren.

25

19.04.01

- 37 -

Ergebnisse der photokatalytischen Tests

Substrat		Benetzbarkeitstest bei 1,8 W/m ² UVA (in nm/h)	Isobutantest 30 W/m ² UVA (in mol O ₂ /h/cm ²)	Palmitinsäuretest 10 W/m ² UVA (in min)
Beispiel 3		0,1	10 ⁻⁸	> 1000
Beispiel 4		0,3	2 x 10 ⁻⁸	> 1000
Beispiel 5		3	10 ⁻⁷	800
Beispiel 6		4	10 ⁻⁷	730
Beispiel 7		6	10 ⁻⁷	620
Beispiele 8 und 9	Dispersion A	5	10 ⁻⁷	660
	Dispersion B	10	2 x 10 ⁻⁷	390
	Dispersion C	20	5 x 10 ⁻⁷	250

Ergebnisse Test 4: für alle Substrate der Beispiele 3 bis 9 erscheint keinerlei Beschlag.

5

Ergebnisse Test 5: für alle Substrate der Beispiele 3 bis 9 ist der Kontaktwinkel mit Wasser und DOP unterhalb von 5 ° nach 20 Minuten UVA-Exposition.

19.04.01

696 11 618.9-08

Patentansprüche

1. Substrat (1), das zumindest auf einem Teil einer seiner Seiten mit einem Überzug (3) mit photokatalytischer Eigenschaft auf Basis von Titandioxid versehen ist, das zumindest teilweise kristallisiert und dem genannten Überzug teilweise in Form von größtenteils anatasförmig kristallisierten Teilchen beigemischt ist, wobei die Teilchen in dem Überzug (3) mit Hilfe eines mineralischen Bindemittels in Form eines amorphen oder teilweise kristallisierten Oxids oder Oxidgemisches enthalten sind.
2. Substrat (1) nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Größe der Teilchen zwischen 5 und 80 nm liegt.
3. Substrat (1) nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug (3) einen Brechungsindex zwischen 1,40 und 2,35, vorzugsweise zwischen 1,6 und 2,3, aufweist.
4. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Oxid(e) des mineralischen Bindemittels aus Siliciumoxid, Titanoxid, Zinnoxid, Zirkoniumoxid und Aluminiumoxid gewählt sind.
5. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Titandioxidteilchen in ihrem Kristallgitter Metallionen enthält, die aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cerium, Molybdän, Bismut, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel oder Vanadium gewählt sind.
6. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einer Schicht aus Metallsalzen oder -oxiden überzogen ist, wobei das Metall aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cerium, Molybdän, Bismut, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel, Vanadium, Wolfram, Zinn, Zirkonium, Cadmium oder Zink gewählt ist.

19.04.01

- 2 -

7. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einer Metallschicht überzogen ist, die aus Platin, Silber oder Rhodium gewählt ist.
8. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug (3) zusätzliche Teilchen auf Basis von Cadmium, Zinn, Wolfram, Zink, Cerium oder Zirkonium enthält.
9. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke des Überzugs (3) zwischen 5 nm und 1 Micron, vorzugsweise zwischen 5 nm und 100 nm, liegt.
10. Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es auf Glas-, keramischer oder glaskeramischer Basis vorliegt.
11. Substrat (1) nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß unter dem Überzug (3) auf Titandioxidbasis mindestens eine dünne Schicht (2) angeordnet ist, die eine antistatische, thermische oder optische Funktion hat oder als Barriere gegen die Wanderung der vom Substrat ausgehenden Alkalimetalle dient.
12. Substrat (1) nach dem vorangehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht (2) mit antistatischer Funktion, gegebenenfalls mit kontrollierter Polarisierung, und/oder mit thermischer und/oder optischer Funktion auf Basis eines leitfähigen Materials in Form von Metall oder dotiertem Metalloxid vorliegt, wie z.B. mit ITO-Zinn dotiertes Indiumoxid, mit einem Halogen des Fluortyps dotiertes Zinnoxid $\text{SnO}_2\text{:F}$, mit Indium dotiertes Zinkoxid ZnO:In , mit Fluor dotiertes Zinkoxid ZnO:F , mit Aluminium dotiertes Zinkoxid ZnO:Al oder mit Zinn dotiertes Zinkoxid ZnO:Sn .
13. Substrat (1) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der dünnen Schicht (2) mit optischer Funktion ein Oxid oder ein Oxidgemisch zugrundeliegt, dessen Brechungsindex zwischen dem des Überzugs (3) und dem des Substrats (1) liegt und insbesondere aus den folgenden Oxiden gewählt ist: Al_2O_3 , SnO_2 , In_2O_3 , Siliciumoxycarbid oder -nitrid.

14. Substrat (1) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der dünnen Schicht (2), die als Barriere gegen die Alkalimetalle dient, ein Siliciumoxid, -nitrid, -oxinitrid oder -oxicarbide, ein Fluor enthaltendes Aluminiumoxid $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:F}$ oder ein Aluminiumnitrid zugrundeliegt.
15. Substrat (1) nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Überzug (3) die letzte Schicht eines Stapels von nicht reflektierenden Schichten bildet.
16. Monolitische mehrteilige Glasscheibe in Form einer Doppel- oder Verbundverglasung, die das Substrat (1) nach irgendeinem der vorangehenden Ansprüche enthält.
17. Verwendung des Substrats (1) nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15 zur Herstellung von „selbstreinigenden“, nicht beschlagenden und/oder schmutzabweisenden Fensterscheiben, insbesondere von Fensterscheiben für das Bauwesen in Form einer Doppelverglasung, Fensterscheiben für Fahrzeuge in Form einer Windschutzscheibe, Heckscheibe oder Seitenscheibe von Automobilen, Eisenbahnen, Flugzeugen oder Mehrzweckfensterscheiben wie Gläser für Aquarien, Vitrinen, Gewächshäuser, Inneneinrichtungen, städtische Einrichtungen oder Spiegel, Fernsehbildschirme, Fensterscheiben zur variablen elektrisch geregelten Absorption.
18. Verfahren zur Herstellung eines Substrats (1) nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug (3) durch Pyrolyse in flüssiger Phase ausgehend von einer Dispersion aufbringt, die mindestens eine Organometallverbindung und Titandioxidteilchen enthält, wobei die genannten Teilchen die Eigenschaften der im endgültigen Überzug (3) enthaltenen Teilchen aufweisen.
19. Verfahren zur Herstellung eines Substrats (1) nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug (3) durch einen Sol-Gel-Prozeß mit einer Ablagerungsart in Form von Tauchen, „cell-coating“, Walzbeschichtung oder „spray-coating“ aus einer Dispersion aufbringt, die mindestens eine Organometallverbindung und Titandioxidteilchen enthält, wobei die genannten Teilchen die Eigenschaften der im endgültigen Überzug (3) enthaltenen Teilchen aufweisen.

19.04.01

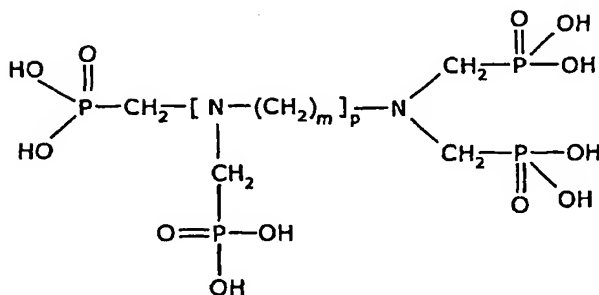
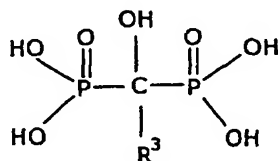
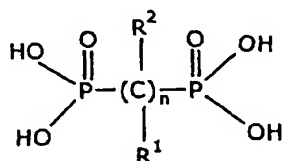
- 4 -

20. Verfahren nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß man eine solche Dispersion verwendet, daß das Gewichtsverhältnis der Organometallverbindungen, die als Metalloxide (MO_x) definiert sind, zum Gewicht des durch die Teilchen eingebrachten TiO_2 und der Organometallverbindungen, die als Metalloxide (MO_x) definiert sind, zwischen 5 und 80 % liegt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Organometallverbindungen solche auf Basis von Titan oder Silicium sind.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug (3) in mindestens zwei aufeinanderfolgenden Schritten aufbringt.
23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß man den Überzug (3) nach dem Aufbringen mindestens einer thermischen Glühbehandlung unterzieht.
24. Organische Dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß sie enthält:
 - Titandioxidteilchen mit einer Größe zwischen 5 und 80 nm, die monodispers und größtenteils anatasförmig kristallisiert sind,
 - mindestens eine Organometallverbindung
 - und mindestens ein organisches Lösungsmittel vorzugsweise mit einer latenten Verdampfungswärme, die geringer als die von Wasser ist.
25. Dispersion nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel aus den Alkoholen und speziell den Glykolen und den Estern wie Essigsäureethylester gewählt ist.
26. Dispersion nach Anspruch 24 oder 25, dadurch gekennzeichnet, daß die Titandioxidteilchen aus einem Vorbereitungsverfahren in Lösung entstanden sind.
27. Dispersion nach Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß die Titandioxidteilchen aus dem Verfahren entstanden sind, das darin besteht, mindestens eine Titanverbindung A in Gegenwart mindestens einer Verbindung B zu hydrolysieren, die gewählt ist aus:

(i) den Säuren, die aufweisen:

- entweder eine Carboxylgruppe und mindestens zwei Hydroxyl- und/oder Amingruppen,
- oder mindestens zwei Carboxylgruppen und mindestens eine Hydroxyl- und/oder Amingruppe,

(ii) den organischen Phosphorsäuren der folgenden Formeln:



in denen n und m ganze Zahlen zwischen 1 und 6 sind, p eine ganze Zahl zwischen 0 und 5 ist und die gleichen oder verschiedenen R¹, R² und R³ eine Hydroxyl-, Amino-, Alkyl-, Aryl-, Alkyl- oder Wasserstoffgruppe bedeuten,

(iii) den Verbindungen, die Sulfationen im sauren Milieu freisetzen können,

19.04.01

- 6 -

(iv) den Salzen der zuvor beschriebenen Säuren, und in Gegenwart von Keimen von anatasförmigem Titandioxid, die eine Größe von höchstens 5 nm aufweisen und mit einem Gewichtsverhältnis, das definiert ist als in den Keimen enthaltenes TiO_2 / Titan, das vor Zugabe der Keime zum Milieu der Hydrolyse vorlag, definiert als TiO_2 , zwischen 0,01 % und 3 %.

28. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchen porös sind.
29. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß sie auch mindestens eine Organometallverbindung auf Grundlage eines Metalls enthält, das aus Titan, Silicium, Zinn, Zirkonium oder Aluminium gewählt ist.
30. Dispersion nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, daß die Organometallverbindung eine Verbindung der allgemeinen Formel $\text{M}(\text{OR})_4$ ist, in der M das Metall bedeutet, das aus Titan, Silicium, Zinn, Zirkonium oder Aluminium gewählt ist, und R einen Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl-, Alkylaryl- oder Arylalkyl-, Alkenyl- oder Alkynylrest oder einen Rest von Acetylacetonat oder einem seiner Derivate, einen Rest von Amin oder einem seiner Derivate oder ein Glykolat bedeutet.
31. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Organometallverbindungen dergestalt ist, daß das Verhältnis des Gewichts dieser Verbindungen, die definiert sind als Metalloxide (MO_x), zum Gewicht des durch die Teilchen eingebrachten TiO_2 und der Organometallverbindungen, die definiert sind als Metalloxide (MO_x), zwischen 5 und 80 % liegt.
32. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzliche Teilchen auf Grundlage von metallischen Verbindungen enthält, die aus Cadmium, Zinn, Wolfram, Zink, Cerium oder Zirkonium gewählt sind.

19.04.01

- 7 -

33. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der in der Dispersion enthaltenen Titandioxidteilchen in ihrem Kristallgitter mit Metallionen dotiert ist, die aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cerium, Molybdän, Bismut, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel, Vanadium gewählt sind.
34. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der in der Dispersion enthaltenen Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einer Oxidschicht oder einer Schicht aus metallischen Salzen überzogen ist, wobei das Metall aus Eisen, Kupfer, Ruthenium, Cerium, Molybdän, Bismut, Tantal, Niob, Kobalt, Nickel, Vanadium, Wolfram, Zinn, Zirkonium, Cadmium, Zink gewählt ist.
35. Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß zumindest ein Teil der in der Dispersion enthaltenen Titandioxidteilchen zumindest teilweise mit einem Katalysator bedeckt ist, insbesondere mit einer Metallschicht, die aus Platin, Silber oder Rhodium gewählt ist.
36. Verwendung einer Dispersion nach irgendeinem der Ansprüche 24 bis 35 in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23.

19.04.01

696 11 618.9-08

1 / 2

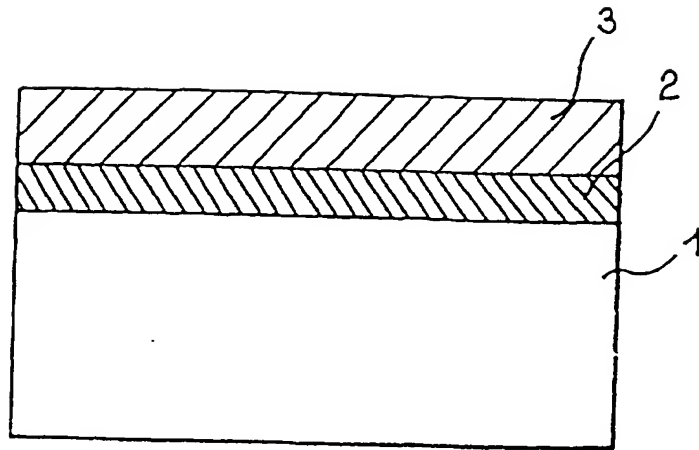


FIG. 1

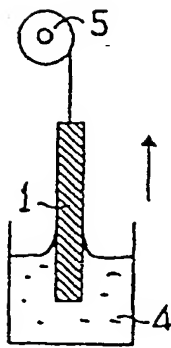


FIG. 2

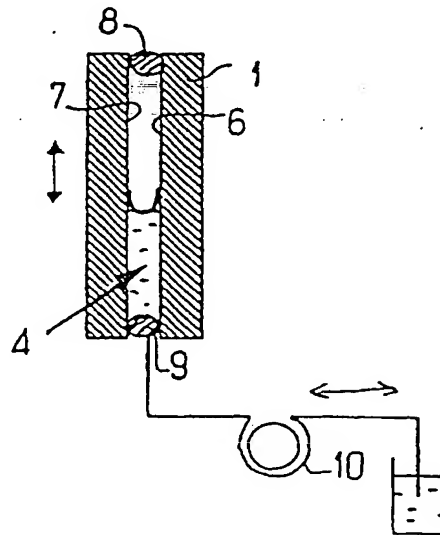


FIG. 3

19.04.01

2 / 2

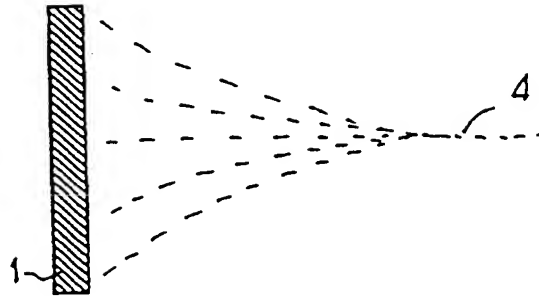


FIG. 4

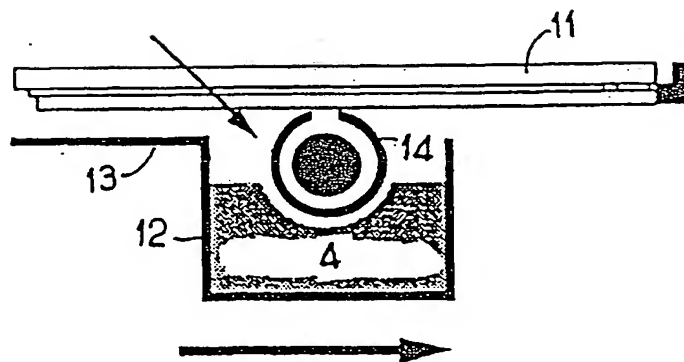


FIG. 5

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.